Р.Р. ДОГОНАДЗЕ , З.Д. УРУШАДЗЕ

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКУЮ ТЕОРИЮ КИНЕТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В монографии изложены основные идеи квантово-механической теории кинетики элементарного акта биохимических реакций, разработанной под руководством одного из основоположников квантовой электрохимии, члена-корреспондента Академии Наук Грузии, доктора физико-математических наук, профессора Ревaза Романовича Догонадзе /1931-1985/. Эта книга является последней значительной работой профессора Р.Догонадзе.

Издание предназначено для студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся вопросами квантовой биофизики, биохимии и биоэлектрохимии.

Введение

Время от времени в научной печати появляются сообщения, вызывающие, мягко говоря, недоумение. Так, например, в 2002 году в солидном "Европейском Журнале Биохимии" /"European J.of Biochemistry" / появилась статья [I] , в которой авторы сообщают, что они наблюдали новое явление на атомном уровне,а именно, туннелирование электрона в ферментативной реакции и на этом основании сформулировали "новую теорию ферментативного катализа". Далее, в 2004 году в интернете появились фактически рекламные отзвуки этой статьи,в которой воздаются почести авторам "новой теории" /см. [I] - [4] в работе [2] , критикующей эти "новости"/. Ни в одной из этих публикаций не упоминалось о том, что такое квантовое явление, как туннелирование электрона, было учтено в первой квантово-механической модели ферментативного катализа, созданной профессором Р.Р. Догонадзе,- основоположником квантово-механической теории кинетики реакций с переносом заряда,-совместно с профессором З.Д. Урушадзе, выступившим с докладом на IV-ом Международном биофизическом конгрессе в Москве, в 1972 г.[3]. Как объяснить то, что авторы работы [I] не знали об этом ? Профессор Р. Догонадзе скончался в 1985 г., однако индекс цитирования его работ по сей день весьма высок, в том числе и тех, которые касаются приложения общей теории к биохимическим реакциям /см., например, работы [4] - [6] /. Разрешить этот парадокс можно лишь тем, что широкие круги биологов не имеют относительно легкого, популярного руководства, которое облегчит им использование теории, оперирующей тяжелым математическим и физическим аппаратом. Об этом очень беспокойлся сам проф. Р.Догонадзе и такое руководство было написано несколькими месяцами раньше его неожиданной кончины. По целому ряду независимых от нас причин оно не было своевременно опубликовано.

Книга предназначена как для широкого круга физиков, химиков, биологов, так и студентов и аспирантов, интересующихся вопросами кинетики элементарного акта биохимических реакций. В работе изложены основные положения квантовой теории кинетики биохимических реакций. Чтобы изложение было доступно для широкого круга экспериментаторов, как химиков, так и биологов, здесь излагается качественная сторона динамики перехода системы из одного состояния в другое, т.е. дается качественная картина элементарного акта без использования сложных методов квантовой механики. В частности, рассмотрены реакции электронного переноса, перенос протона и роль среды в динамике протекания элементарного акта реакции. С целью облегчения чтения, в первых двух главах приведены основные понятия квантовой механики и, в частности, введено понятие поверхности потенциальной энергии /электронного терма/, играющего важнейшую роль в кинетике реакций.

Для читателей, малознакомых с квантово-механической теорией кинетики элементарного акта химических реакций, ниже приводится краткий исторический обзор развития теории.

Теория элементарных атомно-молекулярных превращений восходит к началу XX века, к трудам Аррениуса, Бьерума, Бренстеда и др. В дальнейшем развитие представлений об элементарном химическом акте привело к созданию теории столкновений и переходного состояния /абсолютных скоростей реакций/. Важную роль в развитии науки о химических процессах сыграли первые квантово-механические расчеты поверхностей потенциальной энергии молекул.

Расчет скоростей химических реакций сводится к расчету вероят -

ности перехода электрона между двумя поверхностями потенциальной энергии. В 1952 г. Либби предположил, что при этом переходе значительная часть франк-кондоновского барьера обусловлена поляризацией растворителя [7]. Франк и Плацман предложили для описания перехода электрона между частицами в полярном кристалле использовать теорию безызлучательных переходов, развитую к тому времени для многоатомных молекул [8].

Современная квантово-механическая теория кинетики элементарного акта химических и биохимических процессов начала создаваться с середины 1950-тых годов, когда Р. Кубо обратил внимание на то, что в основе безызлучательных переходов электронов в полярных кристаллах и в полярных жидкостях лежит один и тотже физи[redacted]ческий механизм. Р.Кубо предположил, что реакцию переноса электрона в полярной жидкости можно также рассматривать как переход между двумя поверхностями потенциальной энергии [9].

В 1956 году Р.Маркусом было предложено классическое макроскопическое описание растворителя для гомогенных внешнесферных реакций электронного переноса [10]. Растворитель описывался через неравновесную поляризацию и было получено аналитическое выражение для константы скорости реакции и энергии активации.

Квантово-механическая теория неадиабатического переноса электрона была развита в 1959 году В.Левичем и Р. Догонадзе [11]. В этой теории растворитель описывался в простейшей модели гармонических осцилляторов без изменяющихся частот. Впоследствии возможности теории существенно расширились и сегодня она позволяет исследовать адиабатические и неадиабатические процессы, учитывать квантовый и классический характер отдельных степеней свободы системы. Теория учитывает туннелирование электрона и протона, реорганизацию среды и внутримолекулярных степеней свободы системы, эффекты частотной и пространственной дисперсии среды.

В 1961 году была опубликована работа Хаша [12] , в которой исследовался внешнесферный перенос и фотоперенос электрона в полярной среде. В работе было получено, что на основе спектра поглощения системы в рамках теории Маркуса можно определить количественно единственный параметр системы-энергию реорганизации среды. Позже было показано, что корреляционные соотношения между кинетическими параметрами темновых процессов переноса заряда и формой кривой поглощения света системой существуют для весьма широкого класса гомогенных и гетерогенных процессов [13] . Это позволяет разрабатывать оптические методы для исследования кинетики элементарного акта переноса заряда в нерегулярной конденсированной системе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M.J.Sutcliffe, N.S.Scrutton, Eur.J.Biochem.,269,3096-3102, 2002

2. Z.Urushadze, Bull.of the Georgian Nat.Acad.Sci.,173,N2,421-424,2006

3. Р.Р.Догонадзе, З.Д.Урушадзе, Материалы IV Международного биофизического Конгресса, Москва, 1972

4. М.В.Волькенштейн, Р.Р.Догонадзе, А.К.Мадумаров, З.Д.Урушадзе, Ю.И. Харкац, Молекулярная Биология, 6, 431-439, 1972

5. М.В.Волькенштейн, Р.Р.Догонадзе, А.К.Мадумаров, З.Д.Урушадзе, Ю.И. Харкац, в книге "Конформационные изменения биополимеров", 153-157, Москва, 1973

6. R.R.Dogonadze, Yu.I.Kharkats, J.Ulstrup. Proc.4th Session of the International School (August, 19-30, 1985, Ohzid), Skopje, 1987

7. W.Libby, J.Phys.Chem., 56, 863, 1952

8. R.Platzman, J.Frank, Z.Physik, 138, 411, 1954

9. R.Kubo, Y.Toyazawa, Progr.Theor.Phys., 13, 160, 1955

10. R.A.Marcus, J.Chem. Phys.,24,966,1956

II. В.Г.Левич,Р.Р.Догонадзе, Докл.АН СССР,I23-I24,I959

12. N.S. Hush, Trans. Faraday Soc.,57,557,1961

I3. Р.Р.Догонадзе,А.М.Кузнецов, Итоги науки и техники.Серия "Кинетика и катализ", т. 5, ВИНИТИ, Москва,I978

Глава I. Общие кинетические закономерности

Одним из наиболее широко распространенных методов расчета скоростей химических реакций является метод активированного комплекса, известный также под названием метода переходного состояния или теории абсолютных скоростей реакции, который был разработан в 30-40$^{\text{ых}}$ годах [1]. Основная идея этого метода состоит в том, что в момент, когда происходит перестройка химических связей, конфигурация ядер реагирующих частиц является неравновесной. Поэтому собственно химическому превращению должна предшествовать такая флуктуация, чтобы образовался т.н. переходный комплекс - такая конфигурация ядер, когда электронная структура реагентов перестраивается, образуя новую структуру, соответствующую продуктам реакции. Согласно статистической механике, вероятность образования неравновесной переходной конфигурации определяется минимальной работой, необходимой, чтобы с помощью внешнего поля перевести систему равновесным образом из начальной конфигурации в переходную, т.е. разностью свободных энергий неравновесного /переходного/ состояния и начального равновесного состояния $\Delta F^{\neq}$. Согласно теории абсолютных скоростей реакций удельная константа скорости элементарного акта реакции записывается следующим образом:

$$\mathcal{K} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\neq}}{kT}} \qquad (1)$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура в шкале

Кельвина, h - постоянная Планка, а множитель $\frac{kT}{h}$ определяет частоту образования переходного состояния в единицу времени.

Физическую картину перехода системы из начального состояния в конечное обычно принято интерпретировать с помощью диаграмм, на которых изображаются поверхности потенциальной энергии реагентов и продуктов реакции. В качестве иллюстрации на рис.I изображена такая диаграмма для реакции замещения: $AB+C \rightleftarrows A+BC$ в предположении, что расстояние R_c между частицами A и C является фиксированной. Когда частица B находится на расстоянии R_{oi} от частицы A, то она образует химическую связь с частицей A, а когда частица B находится на расстоянии R_{of} от частицы A, т.е. на расстоянии (R_c-R_{of}) от частицы C, то она образует химическую связь с частицей C. В рамках теории абсолютных скоростей реакций переход интерпретируется как растяжение длины связи A-B с постепенным ослаблением химической связи A-B и образованием химической связи B-C. Работа, необходимая для образования переходной конфигурации, которой соответствует координата R^*, совпадает с энергией активации процесса E_a. Диаграмма, приведенная на рис.I, естественно, является упрощенной, поскольку реально могут одновременно изменяться расстояния между всеми частицами A,B и C и одномерную кривую на рис.I следовало бы заменить на многомерную поверхность. Согласно вышеприведенной интерпретации, протеканию элементарного акта реакции можно сопоставить механическое перекатывание шара из одной "потенциальной ямы" /одномерной или многомерной / в другую. Поэтому естественно поставить вопрос, необходимо ли при исследовании динамики элементарного акта использовать квантовую механику?

Для того, чтобы ответить на этот вопрос прежде всего необходимо заметить, что используемое в кинетике химических реакций понятие поверхности потенциальной энергии существенно отличается от понятия потенциальной энергии в классической механике. Чтобы убедиться в этом, в качестве примера рассмотрим молекулу водорода. Как известно, стабильная молекула водорода образуется только в том случае, когда собственные механические моменты электронов /спины/, направлены в противоположные стороны, в то время как при одинаковом направлении спинов электронов стабильная молекула не образуется. Это означает, что в зависимости от взаимной ориентации спинов электронов атомы водорода могут как притягиваться /см. кривую U_s на рис. 2 /, так и отталкиваться /см. кривую U_a на рис. 2 /. Таким образом в отличие от классической механики, где для двух атомов водорода должна была бы существовать одна потенциальная кривая, в квантовой механике могут существовать две потенциальные кривые в зависимости от спинового/квантового/ состояния электронов. Этот факт нетрудно объяснить, если учесть, что из-за запрета Паули электроны с паралельными спинами не могут находиться в непосредственной близости друг от друга и локализованы, в основном, в области вне протонов. В результате взаимодействие между атомами водорода будет определяться в основном, кулоновским расталкиванием между протонами. В случае же когда спины электронов направлены в противоположные стороны, электроны будут в основном концентрироваться в области между протонами, стабилизируя молекулу. Из приведенного примера видно, что функции U_s и U_a /см. рис.2/, строго говоря, нельзя отождествлять с потенциальной энергией молекулы водорода, которая, согласно классической механике, должна была бы содержать кулоновские энергии взаимодействия двух протонов и двух электронов между собой и зависеть от координат всех четырех частиц. Фактически U_s и U_a описывают взаимодействие не четырех элементарных частиц /два электрона и два протона/, а эффективное взаимодействие двух составных частиц - атомов водорода и зависят лишь от расстояния между протонами. В этом смысле, взаимодействие атомов можно сравнить с взаимодействием не жестких, а упругих частиц, которые могут деформироваться /менять внутреннюю структуру/ при сближении. Поскольку U_s и U_a зависят от внутренней электронной структуры атомов, в квантовой механике их принято называть электронными термами молекулы.

Нетрудно видеть, что понятие электронных термов можно ввести и для произвольных многоатомных молекул, определив их как эффективные потенциальные энергии взаимодействия входящих в молекулу атомов и зависящих от расстояния между ядрами. Из приведенных выше рассуждений видно, что вид поверхностей потенциальной энергии, используемых в кинетике химических реакций, действительно отличается от вида поверхностей потенциальной энергии в классической механике частиц и они могут быть найдены лишь в рамках квантовой механики. Более того, как мы убедимся в дальнейшем, квантовые эффекты играют существенную роль как при перестроении электронного состояния рагирующих частиц, так и при движении ядер /эффекты туннелирования/.

Прежде чем перейти к исследованию динамики элементарного акта реакции, напомним некоторые общие сведения из квантовой механики. С этой целью полезно сопоставить основные положения классической механики и квантовой механики.

Согласно классической механике, состояние системы частиц однозначно определяется заданием координат и скоростей всех частиц. Чтобы определить состояние системы в классической механике, необходимо решить уравнение Ньютона. Наиболее важной характеристикой системы частиц является энергия, которая может быть представлена в виде суммы кинетической энергии и потенцильной энергии взаимодействия частиц. Если траектория движения некоторых частиц является фиксированной, то эти частицы будут играть роль заданного внешнего поля по отношению к остальным частицам. В частности, если координаты некоторых частиц будут зафиксированы под действием каких-либо внешних сил, то они

образуют статическое, т.е. не меняющееся во времени, внешнее поле по отношению к остальным частицам системы. Как известно, энергия системы частиц, движущихся в статическом внешнем поле, сохраняется, т.е. не меняется во времени. Для иллюстрации на рис. 3 показана кривая потенциальной энергии $U(x)$ для одной частицы, движущейся в заданном внешнем поле. Через E обозначена полная энергия, равная сумме кинетической энергии $\frac{mv^2}{2}$ / m - масса частицы, v - скорость / и потенциальной энергии $U(x)$:

$$E = \frac{mv^2}{2} + U(x) = const. \qquad (2)$$

На рис. 3 указаны величины кинетической и потенциальной энергий частиц в произвольной точке X'.

Как видно из рис. 3 кинетическая энергия, а вместе с ней и скорость частицы, обращаются в нуль в точках X_1 и X_2, которые принято называть классическими точками поворота. Таким образом, частица будет совершать колебательное движение от точки X_1 к точке X_2 и обратно. Область значений координат вне интервала (x_1, x_2) называется классически недоступной областью. В классически недоступной области потенциальная энергия $U(x)$ больше полной энергии E и скорость частицы, которую согласно уравнению (2) можно записать в виде (3), должна была бы принять мнимое значение, что физически бессмысленно:

$$v(x) = \pm\sqrt{\frac{2}{m}\left[E - U(x)\right]} \qquad (3)$$

Диаграммы потенциальной энергии весьма наглядны для описания движения частицы в классической механике. Дело в том, что если взять жолоб /или яму/, сечение которого имеет форму кривой $U(x)$, поместить шарик в одной из точек возврата и отпустить, не сообщая ему дополнительной скорости, то движение шарика /точнее, его проекция на ось X / будет в точности имитировать движение частицы во внешнем поле $U(x)$. По этой причине кривую $U(x)$ называют потенциальной ямой.

На рис. 4 показано движение частицы в более сложном внешнем поле $U(x)$, соответствующая "яма" которого имеет два минимума, разделенные барьером. Согласно классической механике, если частица имеет энергию меньше высоты барьера U_m $(E_1 < U_m)$, то она будет качаться в той из ям, в которой она находилась в начальный момент времени, и переход из одной ямы в другую будет невозможен. Для того, чтобы частица могла совершать переход из одной ямы в другую необходимо, чтобы ее энергия превышала высоту барьера U_m $(E_2 > U_m)$.

Как отмечалось выше, в теории абсолютных скоростей реакций полагается, что переход из одной потенциальной ямы в другую имеет чисто классический характер, причем высота барьера $[U_m - U(x_{1o})]$ /см.рис.4/ играет роль энергии активации, а координата x^* соответствует переходной конфигурации. То, что процесс активации имеет флуктуационный характер, следует из того, что реагирующая система находится в контакте с окружающей средой /термостатом/, характеризующейся температурой Т. Поэтому энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера, реагенты могут получить в результате взаимодействия с частицами термостата.

В отличие от классической механики, согласно которой каждая частица в произвольный момент времени имеет определенное значение координаты и скорости, в квантовой механике координата и скорость частицы не могут одновременно иметь строго определенное значение. В квантовой механике координата и скорость частицы могут принимать заданные значения лишь с некоторой вероятностью. Более того, один из основных принципов квантовой механики - принцип неопределенностей Гейзенберга - гласит, что если частица локализована в области пространства размером ΔX, то ее скорость может быть определена лишь с точностью до величины $\Delta \upsilon$, которая связана с ΔX соотношением:

$$\Delta \upsilon \sim \frac{h}{m \Delta X} \qquad (4)$$

Следовательно, чем в более узком интервале ΔX локализована частица, тем меньше точность, с которой может быть задана ее скорость и наоборот, чем более точно известна скорость частицы, тем менее точно определено ее положение в пространстве.

В квантовой механике состояние частицы полностью считается заданной, если известна так называемая волновая функция $\Psi(x,t)$, квадрат модуля которой

$$\rho(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 \qquad (5)$$

определяет вероятность нахождения частицы вблизи точки X в момент времени t /в общем случае волновая функция $\Psi(x,t)$ является не действительной, а комплексной функцией, в связи с чем и вводится квадрат ее модуля в формуле (5)/.

Вид волновой функции зависит от формы потенциальной ямы, в которой частица движется. В случае, когда потенциальная энергия не зависит от времени, движение частицы будет иметь стационарный характер, т.е. как функция ρ, так и функция Ψ в формуле (5) не будут зависеть от времени. Уравнение, определяющее $\Psi(x)$, носит название стационарного уравнения Шредингера.

В целях иллюстрации рассмотрим движение частицы в одномерной яме с бесконечно высокими стенками:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & a > x > 0 \\ \infty & x \leq 0, \; x \geq a \end{cases} \tag{6}$$

изображенной на рис.5. Как показывает решение уравнения Шредингера, в этом случае волновая функция имеет вид синусоиды:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{2\pi x}{\lambda} \tag{7}$$

где λ длина волны синусоиды. Поскольку частица локализована внутри ямы с бесконечно высокими стенками, то волновая функция должна обратиться в нуль на границе области, т.е. в точках X=0 и X=a. Следовательно на интервале от 0 до a должно уместиться целое число полуволн синусоиды:

$$\frac{\lambda}{2} \cdot n = a, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{8}$$

Т.о. существует дискретный набор стационарных состояний

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi n x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{9}$$

в которых может находится частица, заключенная в потенциальной яме.

Подчеркнем, что в отличие от классической механики, где состояние частицы определяется заданием координаты и скорости, в квантовой механике различные состояния отличаются разным видом функций $\Psi(x)$. В частности, различным значениям n соответствуют различные значения энергии частицы E_n. Как показывает простой расчет для случая, когда потенциал имеет вид (6), величины E_n определяются формулой:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{10}$$

где $\hbar$ равняется постоянной Планка h, деленной на 2π. Состояние с наименьшей энергией E_1 в квантовой механике принято называть основным или невозбужденным состоянием. Согласно формулам (9) и (I0) волновая функция и энергия основного состояния имеют вид:

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi x}{a}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} \tag{11}$$

Полагая в формулах (9) и (I0) $n = 2$, получим волновую функцию и энергию первого возбужденного состояния:

$$\Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{2\pi x}{a}, \quad E_2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{a^2} \tag{12}$$

Аналогично, полагая n = 3, 4, ... получим волновые функции и энергии более высоких возбужденных состояний. Энергетические уровни и функции распределения координат частиц для основного и первого возбужденного состояний приведены на рис. 5 и 6.

Вышеприведенный пример показывает, что в квантовой механике энергии различных стационарных состояний могут принимать дискретные значения в отличие от классической механики, где энергия частицы всегда пробегает непрерывный набор значений. В квантовой механике показывается, что этот результат является весьма общим, а именно, если кривая потенциальной энергии имеет минимум, то набор энергетических уровней - энергетический спектр - вблизи минимума будет обязательно иметь дискретный характер. Числа n , нумерующие различные дискретные состояния, в квантовой механике принято называть квантовыми числами.

Еще одна важная отличительная особенность квантовой механики состоит в том, что частица с определенной вероятностью может находиться как в классически доступной, так и в классически недоступной областях, т.е. там, где полная энергия частицы меньше ее потенциальной энергии. Фактически это связано с тем, что в квантовой механике уже нельзя делить полную энергию на кинетическую и потенциальную, т.е. несправедливы формулы (2) и (3). Действительно, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга / см., например, формулу (4) /, если частица локализована вблизи какой то точки и имеет определенную потенциальную энергию, то ее скорость, а следовательно, и кинетическая энергия не имеют определенного значения. Явление "проникновения" частицы в классически недоступные области в квантовой механике называется

туннелированием. Термин "проникновение" мы умышленно взяли в ковычки, чтобы подчеркнуть, что в квантовой механике, в соответствии с соотношением неопределенностей вообще нельзя говорить о траектории. Под туннелированием подразумевается наличие конечной вероятности обнаружить частицу в классически недоступной области. Физически очевидно, что чем глубже проникает частица в классически недоступную область, в частности, чем больше модуль "мнимой скорости" / см. формулу (3) /, тем меньше вероятность обнаружить там частицу. Приближенное выражение для волновой функции в классически недоступной области достаточно далеко от точки поворота было получено Гамовым [2] и имеет вид:

$$\Psi(x) \sim e^{-\frac{m}{\hbar}\int\limits_a^x |v(x)|dx} = e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\int\limits_a^x \sqrt{[U(x)-E]}\,dx} \qquad (13)$$

где a - точка поворота /см. рис. 4 /.

Как известно, классические закономерности можно получить из квантовых формул, если формально постоянную Планка $\hbar$ устремить к нулю. В соответсвии с этим, если в формуле (13) $\hbar$ устремить к нулю, то волновая функция также будет стремиться к нулю, что означает отсутствие эффекта туннелирования в классической механике. С другой стороны, если в формуле (13) совершить предельный переход $m \to \infty$, т.е. рассматривать движение частицы достаточно большой массы, то эффект туннелирования опять будет исчезать и $\Psi(x)$ также будет стремиться к нулю. Интересно заметить, что формальный предельный переход $\hbar \to 0$ или $m \to \infty$ в соотношении неопределенностей /формула (4) /, приводит к

уменьшению неопределенности скорости $(\Delta v \to 0)$, т.е. к движению с определенной траекторией, когда неопределенность в значениях координаты $(\Delta x \to 0)$ и скорости $(\Delta v \to 0)$ могут быть сколь угодно малыми. Наконец, третий фактор, который определяет величину эффекта туннелирования, есть интеграл $\int_0^x \sqrt{[U(x)-E]}\,dx$, т.е. площадь под кривой функции $S(x)=\sqrt{U(x)-E}$. *)

Поскольку по мере удаления вглубь в классически недоступной области $S(x)$ возрастает, то волновая функция $\Psi(x)$ будет экспоненциально затухать в соответсвии со сказанным раньше.

Эффект туннелирования может иметь весьма важное значение в кинетике химических реакций. Чтобы убедиться в этом вернемся к рис. I или 4.

Как уже отмечалось раньше, элементарному акту химического превращения можно сопоставить переход из левой ямы в правую яму. В теории абсолютных скоростей реакций учитывается только классический путь перехода т.е. переход над барьером и энергия активации определяется высотой барьера $(U_m - U(X_{10}))$ /см.стр 10 и рис 4/. Учет эффекта туннелирования приводит к тому, что возможны различные пути перехода. В частности, наряду с классическим переходом через барьер следует учесть возможность, например, такого перехода: система, имеющая равновесное значение энергии, примерно равное $U(X_{10})$, за счет взаимодействия с термостатом, благодаря флуктуации может перейти на более высокий энергетический уровень, допустим, на уровень E_I / см. рис. 4/, после чего может протуннелировать из точки а в точку в, т.е. из начальной ямы

---

*) $S(x)$ совпадает с действием в классической механике.

в конечную яму. Вероятность такого туннелирования легко найти с помощью формулы (13) и она имеет вид:

$$\Gamma(E_1) = e^{-\frac{2m}{\hbar}\int_a^{\ell}\sqrt{\frac{2}{m}[U(x)-E_1]}\,dx} \qquad (14)$$

Эту формулу впервые получил Гамов [2] и поэтому величину Г принято называть гамовским фактом. С ростом E_1, как нетрудно убедится из формулы (14) , гамовский фактор резко увеличивается, т.е. растет вероятность туннелирования. Это следует из того, что при увеличении E_1 уменьшается барьер туннелирования, который на рис. 4 заштрихован. В связи с тем, что $\Gamma(E_1)$ растет с увеличением энергии E_1, может показаться, что наиболее выгодным путем реакции всегда является переход через „горб". Однако, нетрудно убедиться, что, вообще говоря, это утверждение неправильно. Действительно, полная вероятность перехода из начальной ямы в конечную яму должна содержать два фактора: гамовский фактор $\Gamma(E_1)$ и фактор $P(E_1)$, определяющий вероятность флуктуационного возбуждения с основного уровня начальной ямы до уровня E_1. Согласно статистической физике, вероятность того, что система будет находиться на уровне E_1, определяется гиббсовским распределением:

$$P(E_1) = e^{\frac{F-E_1}{\kappa T}} \qquad (15)$$

где F -свободная энергия системы в начальном состоянии.

Как видно из формулы (15) , чем выше находится возбужденный уровень E_1, тем меньше вероятность достижения системой этого состояния. Т.о. оптимальный путь перехода будет определяться конкуренцией двух факторов: с точки зрения туннелирования

выгоден переход с высоких возбужденных уровней, в то время как вероятность флуктуационного достижения высоковозбужденных состояний очень мала. В зависимости от формы барьера, определяемого видом потенциальной кривой $U(x)$, массы частицы и температуры Т, могут реализоваться два предельных случая: I. Наиболее выгодным может оказаться чисто классический переход через потенциальный барьер, 2. Наиболее выгодным может оказаться чисто квантовый туннельный переход с основного, невозбужденного уровня в начальной потенциальной яме на соответсвующий уровень в конечной яме (для эндотермической реакции, когда минимум конечной ямы расположен выше минимума начальной ямы, необходима минимальная флуктуация в начальной яме до уровня, совпадающего с невозбужденным уровнем конечной ямы, как это показано на рис.7). В этом случае энергия активации будет совпадать с тепловым эффектом процесса, т.е. будет примерно равна $[U(x_{20})-U(x_{10})]$). Физически очевидно, что классический надбарьерный переход будет более выгодным в случае достаточно широких барьеров, когда туннелирование вплоть до самой вершины барьера сильно затруднено /см. формулу (I4)/, либо же при достаточно высоких температурах, когда вероятность флуктуационного достижения высоких энергетических уровней велика /см. формулу (I5)/. В противоположном случае, когда ширина барьера достаточно мала /см.формулу (I4)/, либо же когда температура настолько низка, что вероятность возбуждения с основного уровня очень мала /см. формулу (I5)/, переход будет иметь чисто квантовый, подбарьерный характер.

Чтобы найти критерий квантового или классического перехода из начальной ямы в конечную при известной форме барьера, запишем полную вероятность перехода в виде суммы произведений гамовского фактора $\Gamma(E_n)$ и гиббсовской функции распределения $P(E_n)$ для каждого уровня E_n начальной ямы:

$$W \sim \sum_n \Gamma(E_n)\cdot P(E_n) \qquad (16)$$

Если приравнять нулю производную от выражения, стоящего под знаком суммы, то можно найти значение оптимального уровня E_n^*, вносящего максимальный вклад в вероятность перехода. В случае, если E_n^* окажется близким к величине вершины барьера U_m, то это означает, что переход имеет классический характер. В случае же, когда значение E_n^* близко к основному уровню начальной ямы / для экзотермических реакций /, или к основному уровню конечной ямы /для эндотермических реакций/, переход имеет квантовый характер. Конкретное исследование классического или квантового перехода через барьер, имеющего весьма произвольный вид, проведено в работе [3]. В случае, когда начальную и конечную ямы можно аппроксимировать параболами, т.е. как в начальном, так и конечном состояниях частица совершает гармоническое колебание с частотой ω, то критерий классического перехода, согласно работе [3], можно представить в виде:

$$\hbar\omega_{кл} \ll kT \qquad (17)$$

Для того, чтобы переход имел квантовый характер, должно выполнятся обратное соотношение:

$$\hbar\omega_{кв} >> кT \qquad (18)$$

Выше мы рассмотрели некоторые общие закономерности кинетики перехода для случая, когда поверхности потенциальной энергии для начального и конечного состояний можно аппроксимировать одномерными кривыми. В действительности, однако, такой случай никогда не реализуется, поскольку реагирующие молекулы имеют несколько степеней свободы. Кроме того, важно отметить, что когда реакция протекает в конденсированной, например, в жидкой фазе, среда может испытывать в ходе реакции заметную реорганизацию /см. об этом подробно в гл.3/ и поверхности потенциальной энергии должны иметь многомерный характер, т.к. среда имеет макроскопически большое число степеней свободы. Несмотря на это, ряд результатов, проведенного выше анализа, остается справедливым и в случае многомерных поверхностей потенциальной энергии и позволяет сделать весьма важный вывод о том, что переходы в направлении координат, описывающих движение вдоль различных степеней свободы, могут иметь квантовый или классический характер. В частности, можно сказать, что в реакции, в которой происходит перенос протона /или атома водорода / переход в направлении координаты протона будет иметь квантовый, подбарьерный характер, поскольку во всех соединениях характерная величина колебательного кванта протона составляет несколько ккал/моль, в то время как энергия теплового движения кT при комнатной

температуре составляет 0,6 ккаль/моль. Для реакции же с участием более тяжелых частиц, например, для реакции нуклеофильного замещения, может реализоваться как квантовый, так и классический переход вдоль координаты данной частицы, в зависимости от соотношения между энергией колебательного движения данной частицы и энергией теплового движения.

Из сказанного следует, что теория абсолютных скоростей реакций справедлива лишь в том случае, если все степени свободы, принимающие участие в элементарном акте реакции, можно считать классическими. Тем не менее, как мы увидим в дальнейшем, выражение для удельной константы скорости реакции типа формулы (1) можно получить для реакций достаточно общего вида. Это связано с тем, что практически во всех случаях, когда реакция протекает в конденсированной фазе, имеется достаточно большое число классических степеней свободы, вероятность флуктуаций которых определяется множителем типа $e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$.

Глава 2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

В предыдущем параграфе мы рассмотрели общие кинетические закономерности, используя для качественного анализа электронные термы /поверхности потенциальной энергии/. Как уже указывалось, электронные термы имеют некоторое сходство с понятием потенциальной энергии в классической механике, хотя между ними имеется ряд существенных отличий. Прежде чем перейти к описанию метода нахождения электронных термов, рассмотрим вкратце как ставится задача об определении состояния атомов в квантовой механике.

Как отмечалось в начале предыдущего параграфа, при расчете состояния атомов всегда можно выбрать начало координат в ядре атома, т.е. считать ядро покоящимся. В этом случае полная энергия

атома совпадает с энергией взаимодействующих между собой электронов, движущихся в поле неподвижного ядра. Поскольку электроны притягиваются по закону Кулона положительно заряженным ядром, т.е. двигаются в потенциальной яме, то, как отмечалось раньше, энергетический спектр электронов будет иметь дискретный характер. Точное решение задачи об определении энергетического спектра атомов в настоящее время существует лишь для атома водорода. Для более сложных атомов существует ряд приближенных методов, таких как, например, метод самосогласованного поля Хартри-Фока и др. Важно подчеркнуть, что набор энергетических уровней атома E_n представляет собой набор ряда чисел, который может быть выражен через такие универсальные постоянные, как постоянная Планка, масса и заряд электрона.

При определении энергетического спектра молекул можно было бы попытаться разделить полную энергию системы на энергию электронной подсистемы и энергию ядер. Однако ввиду сильного взаимодействия между электронами и ядрами такое деление, строго говоря, невозможно. Чтобы пояснить эту мысль, запишем полную энергию атома $H_{ат}$ в виде:

$$H_{ат} = T_э + V_{ээ} + V_{эя} \quad (19)$$

где $T_э$ - кинетическая энергия электронов, $V_{ээ}$ - энергия взаимодействия электронов между собой, а $V_{эя}$ - энергия взаимодействия электронов с ядром. Поскольку, как отмечалось, ядро можно считать покоящимся, то $H_{ат.}$ можно считать равной энергии электронов, движущихся в статическом внешнем поле. В случае

молекул, полную энергию $H_{мол}$ можно записать в следующем виде:

$$H_{мол} = T_э + V_{ээ} + V_{эя} + T_я + V_{яя} \qquad (20)$$

где $T_я$ - кинетическая энергия ядер, а $V_{яя}$ - потенциальная энергия взаимодействия ядер между собой.

Энергия всей молекулы, как замкнутой системы, естественно, сохраняется и является постоянной. Однако, если попытаться ввести понятие энергии электронов, движущихся в поле ядер $H^э_{мол}$, в которую включены первые три члена правой части формулы (20), то из-за колебательного движения ядер внешнее поле для электронов $V_{эя}$ будет изменяться во времени и энергия электронной подсистемы не будет сохраняться. При классическом рассмотрении задачи это бы означало, что энергия электронной подсистемы зависит от времени. Согласно же квантово-механической теории при движении частиц в нестационарном внешнем поле энергия частицы является неопределенной величиной. Величина неопределенности ΔE, с которой известна энергия частицы, существенно зависит от скорости изменения внешнего поля. Если через Δt обозначить характерное время, за которое изменяется поле, то между ΔE и Δt можно записать соотношение неопределенностей, аналогичное формуле (4) для координаты и скорости:

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \qquad (21)$$

В частности, для статического поля $(\Delta t \to \infty)$ энергия становится определенной величиной $(\Delta E \to 0)$. С увеличением скорости изменения внешнего поля со временем $(\Delta t \to 0)$,

неопределенность в энергии возрастает ($\Delta E \to \infty$). В случае молекул, характерное время изменения внешнего поля для электронов, т.е. характерное время движения ядер определяется частотой колебания ядер $\omega_я$: $\Delta t \sim \frac{2\pi}{\omega_я}$. Следовательно, об энергии электронов, движущихся в поле ядер, можно говорить лишь с точностью до величины $\Delta E \sim \hbar/\Delta t = \hbar\omega_я$, т.е. с точностью до величины энергии колебательного кванта. Из спектроскопии известно, что характерные частоты колебаний ядер обычно составляют несколько сот или тысяч обратных сантиметров, а энергия колебательного кванта не превосходит нескольких килокалорий. С другой стороны энергии электронного возбуждения $\Delta E_э$, при переходе электрона между различными электронными энергетическими уровнями обычно составляют несколько десятков или сотен ккал/моль. Т.о. понятие энергии электронной подсистемы в молекуле можно ввести благодаря тому, что обычно выполняется соотношение:

$$\Delta E_э \gg \Delta E \sim \hbar\omega_я \quad \text{или} \quad \omega_я \ll \frac{\Delta E_э}{\hbar} \equiv \omega_э \qquad (22)$$

Величину $\omega_э$ в известном смысле можно интерпретировать как характерную частоту обращения электронов по своим орбитам вокруг ядер. Введение понятия энергии электронной подсистемы возможно благодаря тому, что согласно условию (22), характерная частота обращения электронов вокруг ядер значительно больше характерной частоты колебаний ядер. Иными словами, при смещении ядер на расстояние меньше, чем амплитуда их колебания, электроны успевают многократно пробегать по своим орбитам. Следовательно, электрическое поле ядер для электронов играет роль квазистатического, т.е. медленноменяющегося внешнего поля. Поэтому, приб-

лиженно можно находить квазистационарные состояния электронной подсистемы при произвольных фиксированных положениях ядер. В соответствии с этим, зафиксировав ядра в точках $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$ можно решить уравнение Шредингера для электронов, движущихся в поле ядер, и найти набор волновых функций $\Psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$ и энергий E_α, где $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M\}$ координаты электронов, а α – набор квантовых чисел, определяющих различные электронные состояния в молекуле. В отличие от атомов, где энергии электронов являются числами, в молекулах энергия электронной подсистемы существенно зависит от конфигурации ядер, т.е. от их координат $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$, поскольку различным конфигурациям ядер соответствуют различные электрические поля, в которых движутся электроны. Таким образом, для молекул энергии электронной подсистемы являются не числами, а функциями координат ядер: $E_\alpha = E_\alpha(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \vec{R}_N)$. Поскольку при изменении конфигурации ядер меняется также плотность распределения электронов в пространстве, волновые функции электронов Ψ_α также должны зависеть от координат ядер: $\Psi_\alpha = \Psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$. Квадрат модуля волновой функции Ψ_α, как говорилось выше, дает вероятность нахождения электронов вблизи точек $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M\}$. По этой причине координаты электронов отделены точкой с запятой от координат ядер $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$, которые играют роль лишь параметров, определяющих величину внешнего поля, создаваемого ядрами.

Если к энергии электронной подсистемы E_α добавить потенциальную энергию взаимодействия ядер $V_{яя}$ и кинетическую энергию ядер $T_я$, то получим полную энергию всей молекулы

$$H^\alpha_{мол} \approx T_я + V_{яя}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) + E_\alpha(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \equiv$$
$$\equiv T_я + U_\alpha(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \qquad (23)$$

где $U_\alpha(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N)$ носит название электронного терма. Функция $U_\alpha(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N)$ определяет поверхность потенциальной энергии молекулы, когда электронная подсистема находится в состоянии Ψ_α. Знак приближенного равенства в формуле (23) использован потому, что как уже отмечалось раньше, энергия электронной подсистемы E_α определена с некоторой неопределенностью ΔE. Согласно формуле (22) параметром, характеризующим эту неточность, является отношение частот ядерного и электронного движений: $\gamma = \omega_я/\omega_э$. Поскольку электронный терм U_α включает в себя потенциальную энергию взаимодействия ядер и энергию электронной подсистемы, его условно можно назвать потенциальной энергией взаимодействия атомов, образующих молекулу, а $T_я$ отождествить с кинетической энергией атомов. Эта условность связана с тем, что в стабильной молекуле, находящейся в стационарном состоянии, атомы теряют свою индивидуальность благодаря обобществлению электронов.

Для иллюстрации ниже несколько подробнее обсудим результаты квантово-механического расчета молекулы водорода. В этом случае электронные термы молекулы будут функциями от одного параметра R, равного расстоянию между двумя ядрами атомов водорода, т.е. двумя протонами. Физически ясно, что при достаточно большом расстоянии между атомами водорода, энергия электронной подсистемы E_α будет совпадать с суммой энергий двух атомов водорода. Предположим теперь, что далеко разведенные атомы водорода находятся в основном состоянии. Если обозначить энергию атома водорода в основном состоянии через E_H, то величина энергии электронной подсистемы будет равна $2E_H$, как показано на рис. 2. На рис. 9 схематически показана функция распределения плотности электронов ρ для этого случая.

Как видно из этого рисунка, один электрон сконцентрирован вблизи первого протона, находящегося в точке $x=0$ / в начале координат/, а другой - вблизи второго протона, находящегося в точке $x=R$. Чтобы найти форму электронного терма на малых расстояниях, начнем приближать протоны друг к другу. На достаточно близком расстоянии, благодаря взаимодействию электронов с "чужими" ядрами, начнется обмен электронами между двумя протонами. Поэтому плотность распределения электронов на малых расстояниях будет существенно отличаться от той картины, которую можно было бы получить при наложении пиков, изображенных на рис. 9. Для определения формы электронных термов на малых расстояниях важное значение имеет принцип запрета Паули, согласно которому, как отмечалось выше, электроны с параллельными спинами не могут концентрироваться в области между протонами и энергия расталкивания протонов преобладает над энергией притяжения электронов с "чужими" протонами, т.е. атомы водорода, у которых спины направлены одинаково, расталкиваются, как это показано на рис. 2 /см. кривую U_a /. Плотность распределения электронов для этого случая схематически показана на рис. I0.

Поскольку для электронов с антипараллельными спинами запрет Паули снимается, то электроны могут концентрироваться в области между протонами и атомы водорода будут притягиваться, образуя стабильную молекулу. Соответствующий электронный терм приведен на рис. 2 /кривая U_s /, а плотность распределения электронов имеет вид, показанный на рис. II. Рассматривая процесс сближения двух атомов водорода, находящихся как в основном, так и в возбужденных состояниях с параллельными и антипараллельными спинами, можно получить набор электронных термов U_α для молекулы водорода.

На рис. I2 схематически показан один из таких термов U_α, соответствующий притяжению атомов водорода. Для определения полной энергии молекулы водорода следует решить уравнение Шредингера для двух атомов водорода, взаимодействующих между собой с эффективной потенциальной энергией $U_\alpha(\vec{R})$. В результате получим набор дискретных колебательных уровней $\{E_{\alpha 1}, E_{\alpha 2} \dots\}$ и набор соответствующих этим уровням колебательных волновых функций $\{\chi_{\alpha 1}(\vec{R}), \chi_{\alpha 2}(\vec{R}) \dots\}$. Энергетический спектр молекулы водорода $E_{\alpha n}$ будет характеризоваться двумя квантовыми числами α и n, где α характеризует электронное состояние молекулы, а n - определяет колебательное состояние при фиксированных α. Вблизи точки минимума $R_{0\alpha}$ потенциальная кривая $U_\alpha(R)$ может быть достаточно хорошо аппроксимирована параболой:

$$U_\alpha(R) \approx U_\alpha(R_{0\alpha}) + \frac{K_\alpha (R - R_{0\alpha})^2}{2} \qquad (24)$$

где K_α - силовая постоянная - определяет крутизну параболы вблизи минимума. Это приближение, известное под названием гармонического приближения, часто используется в молекулярной спектроскопии. Как показывает квантово-механический расчет [3], энергетический спектр гармонического осциллятора имеет вид:

$$E_{\alpha n} = U_\alpha(R_{0\alpha}) + \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad n_\alpha = 0, 1, 2, \dots \qquad (25)$$

Здесь ω_α - частота колебания осциллятора, которая для молекулы водорода определяется формулой : $\omega_\alpha = \sqrt{\frac{2K_\alpha}{M_p}}$, где M_p - масса протона.

Выше был дан квантово-механический анализ состояния молекулы водорода. Аналогичным образом можно было бы рассмотреть более сложные многоатомные молекулы и получить электронные термы $U_\alpha(\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N)$, где $\{\vec{R}_1,\dots,\vec{R}_N\}$ определяют конфигурацию ядер молекулы.

Перейдем теперь к рассмотрению электронных термов, используемых в химической кинетике. Для удобства рассмотрим опять простой случай реакции замещения типа: $AB+C \rightleftarrows A+BC$ в приближении линейного столкновения, когда все три частицы А, В и С находятся на одной линии.

Полный элементарный акт химической реакции удобно разбить на три этапа. На первом этапе, когда реагенты находятся достаточно далеко друг от друга, можно пренебречь взаимодействием между ними, т.е. согласно терминологии теории столкновений [4], система находится во входном канале реакции. На втором этапе, когда реагенты сближаются, благодаря взаимодействию между ними с определенной вероятностью может произойти перестройка электронного состояния реагентов с образованием продуктов реакции. По терминологии теории столкновений система на этом этапе находится в зоне реакции. Наконец, на третьем этапе, когда частицы расходятся, взаимодействием между продуктами реакции можно пренебречь, т.е. система попадает в выходной канал реакции. При качественном анализе элементарного акта реакции удобно входному и выходному каналам реакции сопоставить свои электронные термы. Чтобы еще более упростить рассмотрение, будем считать, что частицы А и С находятся на фиксированном расстоянии друг от друга и термы будем рассматривать как функции лишь

линейной координаты частицы В. Электронный терм начального состояния U_i, показанный на рис. 13, совпадает с электронным термом двухатомной молекулы А В, поскольку во входном канале мы пренебрегаем взаимодействием между молекулами АВ и С. Электронный терм конечного состояния U_f, показанный на рис.13, совпадает с электронным термом двухатомной молекулы ВС, поскольку в выходном канале пренебрегается взаимодействием между молекулами А и ВС. Переходу системы из начального состояния в конечное состояние соответствует переход с терма U_i на терм U_f. Такой переход, т.е. такая перестройка электронной структуры реагентов, когда рвется связь А-В и образуется связь В-С, в принципе, может произойти при любой координате частицы В. Однако, при этом следует учесть два фактора. Во-первых то, что переход сопровождается изменением энергии электронной подсистемы, равным по величине $[U_f(R)-U_i(R)]$. Согласно формуле (23), разность электронных термов равна разности энергий электронной подсистемы, которое должно компенсироваться, в силу закона сохранения энергии, изменением кинетической энергии ядер, чтобы полная энергия $\{U_\alpha + T_я\}$ оставалась постоянной. Во-вторых, нужно учесть, что это изменение кинетической энергии ядер должно произойти за характерное время движения электрона. Однако, учитывая, что скорость движения ядер, как более тяжелых частиц, намного меньше, чем скорость электронов, переход с терма на терм возможен лишь в том случае, когда $U_f(R)-U_i(R)=0$, т.е. в точке пересечения термов R^* /рис.13 /. Это утверждение о том, что переход с терма на терм может происходить с заметной вероятностью лишь при такой конфигурации ядер, когда электронные термы пересекаются, является весьма общим и в квантовой механике носит

название принципа Франка-Кондона. Важно подчеркнуть, что вероятность достижения конфигурации R^* может определяться как классическими, так и квантовыми законами в зависимости от того, находится ли точка R^* в классически доступной области (полная энергия системы E больше, чем $U_i(R^*)$), или в классически недоступной области (полная энергия E' меньше, чем $U_i(R^*)$). В первом случае переход из начальной потенциальной ямы в конечную потенциальную яму можно трактовать следующим образом. Система классически перемещается от равновесной координаты R_{0i} до точки R^*, после чего с некоторой вероятностью $\varkappa$, которую в кинетике химических реакций называют трансмиссионным коэффициентом, переходит с терма U_i на терм U_f и затем движется к конечной равновесной конфигурации R_{0f}. Во втором случае система сначала классически движется до точки поворота R', соответствующей энергии E', после чего туннелирует до точки R^*, в которой с вероятностью $\varkappa$ происходит перестройка электронного состояния и затем, выходя из подбарьерной области под термом U_f, "скатывается" к равновесной конфигурации R_{0f}. При вычислении удельной константы скорости реакции следует учесть, что с вероятностью, определяемой формулой Гиббса /см. формулу (I5)) молекула может иметь любое начальное значение энергии. Повторяя рассуждения, приведенные в предыдущей главе , можно показать, что в зависимости от формы барьера и температуры могут реализоваться два предельных случая, когда вероятность перехода главным образом определяется классическим - надбарьерным переходом, либо квантовым, подбарьерным туннелированием. Естественно, что все эти рассуждения относятся как к одномерным кривым, так и

к многомерным поверхностьям потенциальной энергии входного и выходного каналов. В этом случае, мы также получаем для удельной константы скорости реакции формулу, аналогичную формуле (1):

$$K = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{*}}{kT}} \qquad (26)$$

Здесь второй и третий множители попрежнему определяют частоту флунтуаций классической подсистемы с тем, чтобы образовать переходную конфигурацию, удовлетворяющую принципу Франка-Кондона, а первый множитель учитывает туннелирование всей квантовой подсистемы /как электронов, так и тех ядер, движение которых имеет квантовый характер /.

Изложенная выше физическая картина перехода между двумя потенциальными кривыми начального и конечного каналов, вместе с приведенным в предыдущей главе анализом элементарного акта реакции / с использованием кривых потенциальной энергии типа, изображенных на рис. I, 4 и 8 / дают полную картину протекания процесса. Возникает вопрос, какая существует связь между этими двумя подходами и какова разница между потенциальными кривыми каналов реакции / рис.I3/ и термами, приведенными на рис,I, 4 и 8.

В конечных выражениях для удельной константы скорости реакции, полученных в настоящем и предыдущих главах / формулы (1) и (26) /, также существует разница: формула (26) по сравнению с формулой (1) содержит "лишний" множитель $\varkappa$ /трансмиссионный коэффициент/. По этой причине формулу (26) можно считать более общей, чем формулу (1), поскольку при $\varkappa \approx 1$

она переходит в формулу (1). Реакции, для которых $\varkappa \approx 1$, называются адиабатическими, а реакции, для которых $\varkappa \ll 1$, неадиабатическими реакциями.

Чтобы пояснить физический механизм адиабатического и неадиабатического протекания реакций рассмотрим еще раз переходы между термами каналов U_i и U_f, изображенными на рис. I3, уточнив несколько понятие переходной конфигурации. Выше мы считали, что перестройка электронных состояний /т.е. переход с терма U_i на терм U_f / происходит лишь при одной конфигурации ядер R^*. На самом деле, нетрудно понять, что переход может происходить не только в точке R^*, но и в некоторой окрестности этой точки. Действительно, переход в точке R^* был связан с необходимостью выполнения принципа Франка-Кондона, т.е. с равенством электронных энергий начального и конечного состояний. Однако, по самому определению электронных термов каналов, они вычисляются с точностью до энергии взаимодействия реагентов (V_i) или взаимодействия продуктов реакций (V_f). Поэтому и принцип Франка-Кондона /равенство электронных энергий начального и конечного состояний / может выполняться приближенно. Величина взаимодействия, приводящего к перестройке электронного состояния, т.е. к обмену электронами между реагирующими частицами, как уже говорилось, весьма мала вдали от переходной конфигурации R^*. Поэтому вдали от точки R^* электронные термы каналов U_i и U_f практически совпадают с точной потенциальной кривой, которую можно получить, если построить электронные термы с учетом взаимодействия всех реагирующих частиц А, В и С. Как показано на рис. I4, вблизи равновесной конфигурации начального состояния R_{oi}, левее переходной конфигурации R^*, электронные термы

каналов $U_i(R)$ и $U_f(R)$ совпадают с электронными термами $U_0(R)$ и $U_1(R)$ $(U_0=U_i$ и $U_1=U_f)$,которые можно было бы получить при построении электронных термов с учетом взаимодействия всех частиц. Термы U_0 и U_1, в отличие от термов начального и конечного каналов U_i и U_f, принято называть адиабатическими электронными термами системы /несколько позже мы поясним происхождение этой терминологии/. Аналогично, правее точки R^*, вблизи равновесной конфигурации конечного состояния R_{0f}, электронные термы каналов U_i и U_f должны практически совпадать с адиабатическими термами U_0 и U_1 /по определению основного состояния, кривая U_0 должна лежать ниже кривой U_1, поэтому в этой области $U_0=U_f$ и $U_1=U_i$, как это показано на рис.I4 /.

Рассмотрим поведение системы вблизи переходной конфигурации R^*. Для того, чтобы количественно определить размер переходной области ΔR /рис.I4/, введем понятие энергии обменного взаимодействия V между реагирующими частицами, которая ответственна за перестройку электронного состояния, характеризуемого волновой функцией начального канала φ_i, в конечное электронное состояние, характеризуемое волновой функцией конечного канала φ_f, т.е. которая приводит к обмену электронами между реагентами /величину V в квантовой химии принято называть электронным резонансным интегралом /. Область ΔR определяется из условия того, что разность между электронными энергиями начального и конечного состояний должна быть меньше или порядка V, т.е. $|U_f-U_i| \lesssim V$. Находясь в любой конфигурации в переходной области ΔR вблизи точки R^* система может перейти с некоторой вероятностью из начального в конечное

состояние, т.е. с терма U_i на терм U_f. В зависимости от времени пребывания в переходной области ΔR, которое зависит от формы термов U_i и U_f и от скорости прохождения системой области ΔR, могут иметь место два предельных случая: I/ Система успевает многократно переходить с терма U_i на терм U_f и обратно; 2/ система с большой вероятностью остается на терме U_i и с малой вероятностью $\varkappa \ll 1$ может совершить переход с терма U_i на терм U_f. В первом случае благодаря тому, что электроны многократно обмениваются между всеми реагирующими частицами, установится квазистационарное состояние для электронов. Энергия этого состояния будет определяться адиабатическим термом $U_0(R)$ или $U_1(R)$. Чтобы найти вид адиабатических термов $U_0(R)$ или $U_1(R)$ в переходной области напомним, что при сближении двух атомов водорода в рассмотренном выше примере возникали электронные состояния двух типов - одно состояние, отвечающее стабильной молекуле H_2 и второе состояние, отвечающее расталкиванию атомов водорода. Как показывает квантово-механический расчет, в рассматриваемом нами случае учет взаимодействия между реагирующими частицами также приводит к образованию электронных состояний двух типов - в одном из них происходит стабилизация реагирующих частиц и энергия системы $U_0(R)$ ниже, чем энергия невзаимодействующих частиц $U_i(R)$, в другом - происходит расталкивание частиц и энергия системы $U_1(R)$ больше энергии невзаимодействующих частиц $U_i(R)$. Форма кривых $U_0(R)$ и $U_1(R)$ в переходной области указана на рис.I4 пунктирными линиями. Качественный анализ протекания элементарного акта реакции можно проводить как с помощью рис. I3, на котором изображены термы каналов реакции $U_i(R)$ и $U_f(R)$, так и с помощью рис. I4, на котором изображены адиабатические термы $U_0(R)$ и $U_1(R)$.

Однако, в случае, когда переходы между термами U_i и U_f вблизи точки R^* происходят с большой вероятностью, движение системы по термам U_i или U_f не будет иметь квазистационарный характер при этом движении по терму U_o /рис.14 / и поэтому качественную интерпретацию перехода удобнее проводить, используя адиабатические кривые, приведенные на рис.14. Поскольку при достижении переходной конфигурации образование продуктов реакции из реагентов происходит с большой вероятностью, то трансмиссионный коэффициент $\varkappa \approx 1$. В рассматриваемом случае электронное состояние всей системы адиабатически, безынерционно подстраивается за медленным движением всех ядер, которые создают квазистатическое поле для электронов. По этой причине такие реакции называются адиабатическими.

Рассмотрим теперь второй предельный случай, когда система, двигаясь по терму U_i /рис.13/, в области переходной конфигурации переходит на терм конечного состояния U_f с малой вероятностью $\varkappa$. В этом случае электроны, локализованные на реагирующих частицах, успевают адиабатически подстраиваться к движению собственных ядер и не успевают обмениваться с "чужими" ядрами. Поэтому система будет многократно "качаться" в начальной потенциальной яме U_i и лишь при одном из многократных прохождений переходной области может произойти перескок на терм конечного состояния U_f, что приведет к переходу в конечную яму. Такие переходы, называемые неадиабатическими переходами, могут быть проиллюстрированы и на адиабатических кривых, изображенных на рис. 14. Действительно, система, попадая в область переходной конфигурации ΔR вблизи точки R^*, будет с бóльшей

вероятностью перескакивать с нижнего адиабатического терма U_0 на верхний адиабатический терм U_1. После этого, система, выходя из области переходной конфигурации $(R > R^*)$ окажется на терме $U_1 = U_i$. При обратном движении в сторону переходной конфигурации система опять с большей вероятностью перескочет с терма U_1 на терм U_0, двигаясь в сторону равновесной конфигурации начального состояния. И так будет продолжаться до тех пор, пока с некоторой малой вероятностью $\varkappa$ система не останется на одном из адиабатических термов, что приведет к переходу из начальной ямы в яму конечного состояния. Тот факт, что при однократном прохождении области переходного состояния вероятность остаться на одном из адиабатических термов мала, связан с тем, что за малое время прохождения системой этой области электроны реагирующих частиц не успевают адиабатически следить /обмениваться / за всеми ядрами. Перескок с нижнего адиабатического терма на верхний адиабатический терм означает сильное нарушение адиабатичности, т.е. условия (22) в области переходной конфигурации. Как уже отмечалось в начале этой главы, нарушение адиабатичности следует ожидать в той области, где термы сильно сближаются. Именно такой областью является, как это видно на рис. I4, область переходной конфигурации ΔR. Чтобы получить количественный критерий адиабатического или неадиабатического протекания реакции напомним, что адиабатичность нарушается в том случае, когда введенный нами ранее параметр $\gamma = \frac{\omega_я}{\omega_э}$ является большим. В области переходной конфигурации $\hbar\omega_э \sim U_1(R^*) - U_0(R^*)$, т.е. $\hbar\omega_э \sim V$, а $\hbar\omega_я \sim \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar v}{\Delta R}$, где Δt - время, а v - скорость прохождения переходной области. Если

воспользоваться определением понятия ΔR, данным выше, после несложных тригонометрических преобразований можно показать, что $\Delta R = \frac{V}{|\Delta F|}$, где ΔF – разность тангенсов улов наклона термов U_i и U_f вблизи точки пересечения R^*. Следовательно, параметр γ можно записать в виде:

$$\gamma \sim \frac{\hbar v |\Delta F|}{V^2} \qquad (27)$$

Таким образом, адиабатический или неадиабатический характер протекания реакции зависит от формы термов (ΔF) и от величины взаимодействия между реагентами, точнее от резонансного интеграла V /для оценок в качестве скорости v достаточно подставить тепловую скорость/.

Выше мы так подробно остановились на анализе физической картины перехода как между термами каналов, так и между адиабатическими термами потому, что в литературе по этому вопросу часто высказываются неправильные утверждения. В частности, нередко утверждают, что для расчета адиабатических реакций можно использовать только адиабатический терм U_0 / рис.I4/, а для расчета неадиабатических реакций – канальные термы U_i и U_f /рис.I3/. Однако, как было показано выше, качественную интерпретацию можно получить как на тех, так и на других термах. Что касается количественных расчетов, то результат зависит лишь от корректной постановки квантово-механической задачи. Как для адиабатических, так и для неадиабатических процессов необходимо решать нестационарное уравнение Шредингера. Разница состоит лишь в том, что в случае адиабатических реакций хорошим нулевым приближением / квазистационерным состоянием / можно считать адиабатическое

состояние с энергией U_0 , а в случае неадиабатических реакций хорошее нулевое приближение есть состояние с энергией U_i . Такой "правильный" выбор начального нулевого приближения существенно упрощает задачу решения точного уравнения Шредингера.

Глава 3. РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОТЕКАНИИ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как показывает опыт, на протекание химической, в частности, биохимической реакции, обычно, существенное влияние оказывает окружающая реагентов среда. Тот факт, что в биохимических реакциях по крайней мере один из реагентов является макромолекулой /как правило, ферментом /, вносит ряд специфических, отличительных моментов в протекании биохимических реакций, по сравнению с обычными химическими реакциями, протекающими в растворах. Макроскопические размеры биологических молекул в ряде случаев способствуют протеканию целого ряда элементарных актов реакций как на поверхности макромолекул, так и внутри них. В этом смысле макромолекулу, в которой происходит цепь взаимообусловленных реакций, часто сравнивают с машиной, выполняющей ряд последовательных операций.

Существенно, что когда в одном мз участков макромолекулы протекает один из актов реакций, то вся остальная молекула выполняет роль среды. Рассматривая процесс в целом можно сказать, что отдельные участки макромолекулы могут выполнять то роль реагентов, то роль среды для реакций, протекающих в соседних участках. Эта специфика биохимических реакций весьма осложняет их изучение, т.к. часто затруднено выделить тот этап, который

лимитирует скорость всего процесса. В нашем обзоре эта т.н. формально-кинетическая сторона биохимических реакций не будет рассматриваться, поскольку объектом квантово-механического исследования является лишь элементарный акт реакции.

Выше мы уже отмечали, что основная масса макромолекулы играет роль среды для активного центра макромолекулы, в котором протекает реакция. Однако, следует помнить, что когда, например, реакция протекает на поверхности макромолекулы, то роль среды выполняет не только основная часть макромолекулы, находящаяся вне активного центра, но и растворитель, окружающий макромолекулу. Этим растворителем обычно является вода - сильно полярная среда. При протекании реакции, как правило, происходит существенное перераспределение зарядов между реагентами и , благодаря сильному взаимодействию заряда с полярной средой, реакция должна сопровождаться заметным изменением поляризационного состояния воды, т.е. изменением ориентации диполей молекул воды. Чтобы иметь представление о величине взаимодействия воды с расстворенными частицами, напомним, что в случае простых ионов, расстворенных в воде, даже если не образуется химическая связь между ионами и молекулами среды, энергия сольватации, обусловленная электростатистическим взаимодействием между заряженными частицами и диполями среды, достигает нескольких десятков и даже сотен ккал/моль. Для биологических макромолекул также хорошо известно, что их электростатическое взаимодействие с окружающими молекулами воды играет важную роль в образовании равновесных конфигураций этих молекул.

Ниже мы последовательно рассмотрим роль, которую играют в протекании реакции как полярная, так и неполярная среды, окружающие молекулы реагентов / под полярной средой понимается не только окружающие реагенты молекулы воды, но и полярные группы, входящие в состав макромолекул /. Для учета влияния полярной среды в случае ионных и ион-дипольных реакций предложено ряд схем, основанных на теории абсолютных скоростей реакции /см., например , [1] /. Во всех этих работах полярная среда рассматривается как диэлектрический континуум, характеризующийся единственным параметром - статической диэлектрической проницаемостью ε . Между тем, в ходе реакции, т.е. при изменении электронной структуры реагентов, изменяется и состояние среды / в случае полярной среды происходит изменение поляризации/ и, наоборот, изменение состояния среды изменяет и электронную конфигурацию частиц. Поэтому существенно учитывать динамическое поведение среды. В настоящее время динамическая роль среды количественно учитывается в общей кванто-механической теории химических реакций, протекающих в полярной жидкости [3]. Основные положения этой теории в принципе можно распространить и на случай неполярных сред, представляющих в биологии особый интерес.

Рассмотренная в предыдущих главах физическая картина протекания элементарного акта реакции была по существу газовой, т.е. не учитывала влияния среды на протекание реакции. Тем не менее, общий физический механизм протекания процесса остается в силе и в случае, когда реакция протекает в конденсированной среде. Чтобы проиллюстрировать это напомним, что согласно сказанному выше, состояние электронной подсистемы, в частности,

энергии и волновые функции реагентов зависят не только от движения ядер реагентов, но и от координат, определяющих конфигурацию диполей молекул среды. Заряды реагентов образуют в среде электрическое поле, под действием которого дипольные молекулы среды приобретают некоторую среднюю ориентацию. Благодаря тепловому движению молекул среды эта ориентация флуктуирует во времени. Поскольку энергия электронной подсистемы реагентов зависит от ориентации диполей среды, то эти флуктуации будут приводить к флуктуациям энергий электронной подсистемы. Если эти флуктуации описывать с помощью поверхностей потенциальной энергии, которые будут функциями не только координат, описывающих внутримолекулярное движение ядер реагентов, но и координат, определяющих ориентацию диполей среды, то физическая картина элементарного акта, описанная выше, будет сохраняться и в этом случае. В частности, для преодоления Франк-Кондоновского барьера, т.е. для выравнивания электронных уровней реагентов в начальном и конечном состояниях, наравне с внутримолекулярными движениями ядер реагентов существенное значение будет иметь флуктуационное изменение электрического /поляризационного/ поля диполей среды. Поэтому, в энергию активации процесса будут давать вклад не только внутримолекулярные степени свободы, но и степени свободы среды, характеризующие их поляризационное состояние. В этом смысле между внутримолекулярным движением и движением молекул среды нет принципиальной разницы в физическом механизме влияния на элементарный акт реакции. Действительно, в начальном состоянии система характеризуется некоторой равновесной поляризацией диполей и равновесной конфигурацией ядер реагентов; после этого, в результате флуктуации, образуется переходное состояние с неравновесной поляризацией молекул среды и неравновесной конфигурацией

ядер реагентов, при котором происходит перестройка электронного состояния реагентов с образованием продуктов реакции; затем система переходит в конечное состояние, характеризуемое равновесной конфигурацией ядер продуктов реакции и соответствующей им новой равновесной поляризацией диполей среды. Необходимо подчеркнуть, что поляризационные состояния среды будут существенно отличаться в начальном и конечном состояниях, т.е. в ходе реакции будет происходить заметная реорганизация поляризации среды /ориентации диполей /; поскольку распределение заряда в реагентах и продуктах реакции значительно отличаются друг от друга. В описанной выше картине видно, что среда действительно играет важную динамическую роль в механизме активации. Поэтому ее влияние на реакцию не может быть описано с помощью лишь статической диэлектрической проницаемости. В частности, из описанной картины видно, что особенно важное значение должны иметь такие свойства, как амплитуды и характерные частоты флуктуаций поляризации среды. К рассмотрению этих свойств среды и перейдем ниже.

Как было отмечено в предыдущих главах для вычисления удельной константы скорости реакции необходимо знать форму поверхностей потенциальной энергии начального и конечного состояний, т.е. знать электронные термы U_i и U_f как функции от координат ядер реагирующих частиц $\{\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_N\}$ и от координат $\{\ldots q_{æ} \ldots\}$, характеризующих поляризационное состояние среды. До сих пор мы не обсуждали каким образом конкретно вычисляются электронные термы молекул и лишь указали принципиальную схему нахождения зависимости электронных термов от координат путем решения уравнения Шредингера для электронной подсистемы.

При практической реализации этой программы возникают огромные математические трудности. На самых быстродействующих современных вычислительных машинах точность таких квантово-механических расчетов даже для простейших молекул весьма невелика. Поэтому в настоящее время используется подход, который можно назвать феномонологическим и идея которого сводится к тому, что кривые потенциальной энергии молекулы аппроксимируются функцией, параметры которой находятся на опыте. Например, для двухатомной молекулы кривую типа U_S, изображенной на рис. 2, можно аппроксимировать т.н. потенциалом Морзе:

$$U(R) \approx (2E - \mathcal{D}) + \mathcal{D}\left[1 - e^{-\gamma(R-R_0)}\right]^2, \quad \gamma = \sqrt{\frac{M\omega^2}{4\mathcal{D}}} \qquad (28)$$

где 2E - энергия молекулы при бесконечном разведении атомов, $\mathcal{D}$ - энергия диссоциации, ω - частота гармонического колебания молекулы, R_0 - равновесная длина валентной связи и M - масса атома. На опыте можно найти как энергию диссоциации молекулы, так и частоту ω. При определении функциональной зависимости электронных термов от координат молекул среды мы фактически сталкиваемся с проблемой построения теории жидкости. Эта задача является одной из сложнейших в теоретической физике и она еще далека от полного разрешения. По этой причине, естественно попытаться использовать феноменологический подход и при количественном описании состояния среды. Как известно, идея спектроскопических измерений состоит в том, что о собственных частотах колебания молекул вещества судят по частотной зависимости спектров поглощения электромагнитных волн.

Аналогично этому, для нахождения характерных частот флуктуаций поляризации среды можно исследовать поглощение внешнего электромагнитного поля, характеризуемого частотой ω и волновым числом K /волновое число связано с длиной волны λ соотношением: $K = \frac{2\pi}{\lambda}$/. Практически на опыте измеряется т.н. комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega, K)$, мнимая часть которого $Im\,\varepsilon(\omega, K)$ характеризует поглощение внешнего поля с частотой ω и волновым числом K. Такие измерения позволяют найти характерные частоты флуктуаций поляризации среды, а также амплитуды флуктуаций или, точнее, силы осцилляторов, характеризующих число осциляторов среды с данной частотой ω и данным волновым числом K. Для иллюстрации на рис. I5 приведена зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты внешнего поля для воды в длинноволновой области $(K \approx 0)$. Первый основной пик /дебаевская область поглощения/ соответствует, заторможенному вращению диполей среды, в то время как второй пик / резонансная область поглощения / соответствует ориентационным колебаниям молекул воды, связанным водородными связями с соседними молекулами /эти колебания принято называть либрационными колебаниями/. Как было показано в ряде работ /см., например, [3]/, все кинетические параметры реакции, зависящие от состояния полярной среды, можно выразить, если для данной среды экспериментально известна мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, зависящая от частоты и длины волны внешнего поля. Описанная выше методика, называемая диэлектрическим формализмом, фактически сводится к тому, что среда рассматривается как набор гармонически колеблющихся осцилляторов, частоты колебаний которых совпадают с теми частотами внешнего поля ω, которые поглощаются средой, а число осцилляторов

с данной частотой определяется величиной мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости. Физическая природа взаимодействия активного центра с неполярной частью макромолекулы является более сложной, по сравнению с взаимодействием с полярной частью. В отличие от последнего, которое всегда имеет дальнодействующую электростатическую природу, характер взаимодействия активного центра с неполярной частью существенно зависит от структуры контактов активного центра с остальной частью макромолекулы. Колебания плотности макромолекулы через область контактов могут "накачивать" энергию в активный центр. При количественном рассмотрении процесса необходимо учитывать конкретный характер того или иного класса соединений и реакций. Поэтому физическую природу влияния неполярной среды мы проиллюстрируем ниже на примере простой, модельной ферментативной реакции.

Как показывают экспериментальные исследования [5, 6], при образовании фермент-субстратного комплекса молекула субстрата входит в некоторую полость в макромолекуле фермента и оказывается в окружении белковой части фермента. Активный центр фермента соединен с белком так называемыми σ - связями. Если в активный центр входит кофактор-кофермент, простетическая группа или ион переходного металла, то колебания плотности, возникающие в белковой части фермента / в апоферменте / могут передаваться прочными σ - связями кофактору, возбуждая колебание ядер, входящих в состав кофактора. Т.о. осуществляется сильная связь между колебаниями плотности макроскопической части фермента и внутримолекулярными колебаниями кофактора. В результате энергия электронной подсистемы кофактора будет изменяться благодаря флуктуации плотности апофермента, обеспечивая выполнение условий

принципа Франка-Кондона, т.е. выравнивание энергий электронной подсистемы фермент-субстратного комплекса в начальном и конечном состояниях. Также как и в случае рассмотрения влияния полярной среды, указанный выше механизм может быть описан с помощью поверхностей потенциальной энергии. При исследовании кинетики конкретных реакций существенно учесть, что как в начальном, так и в конечном состояниях могут существовать несколько электронных термов. Необходимо учесть также, что различным электронным состояниям активного центра могут соответствовать разные равновесные конфигурации ядер активного центра и, вследствие сильного взаимодействия последних с апоферментом, равновесная конфигурация апофермента также может быть различной при разных электронных состояниях. То обстоятельство, что конфигурация фермента может существенно изменяться в зависимости от электронного состояния кофермента в настоящее время можно считать установленным / убедительная структурная картина таких перестроек уже предложена для гемоглобина [6]/

При количественном описании флуктуации плотности макромолекулы можно использовать такой же феноменологический подход, который был использован при описании поляризационного состояния среды. В частности, для определения характерных частот и амплитуд флуктуаций плотности макромолекулы, можно использовать метод поглощения звуковых волн с различными частотами ω и волновыми числами k . При таком рассмотрении неполярную среду также можно рассматривать как набор гармонических осциляторов с характерными частотами ω , на которых происходит поглощение звука.

При создании количественной модели среды, как полярной, так и неполярной, можно использовать те же самые спектроскопические методы, что и в физике конденсированных сред для определения колебательного энегетического спектра. Существенная разница, однако, состоит в том, что в отличие от идеальных кристаллов и однородных жидкостей, макромолекула, как среда протекания реакции, является заведомо неоднородной. **Рассмотрению роли неполярной среды в протекании биохимических реакций посвящены работы [7-9].**

Глава 4. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Окислительно-восстановительные реакции с переносом электрона играют важнейшую роль в биологии. Фотосинтез, дыхание и многие другие жизненные процессы связаны с этими реакциями, в которых электрон, как правило, переносится на значительные /по сравнению с небиохимическими реакциями/ расстояния от одного окислительно-восстановительного центра к другому. В качестве таких центров обычно выступают ионы переходных металлов, в частности, железа, меди, молибдена, кобальта и др., входящие в состав ферментов. Механизм переноса электрона на большие расстояния можно понять, если приписывать белковым частям молекул ферментов некоторую электронную проводимость. Это легко предположить, поскольку близкорасположенные электронные уровни белковых частей молекул образуют как бы мостик, по которому и "перескакивает" электрон /в химии такие частицы так и называются мостиковыми/. Вопрос о переносе электрона посредством мостиковых частиц подробнее рассматривается в конце данного параграфа, а здесь лишь укажем на широко известный пример переноса электрона по дыхательной цепи, которую схематически можно записать в виде:



Здесь f_p – флавопротеин, ДПН – дипиридин нуклеотид, а строчными буквами обозначены различные цитохромы. На некоторых ступенях цепи могут вклиниваться дополнительные хинон-семихиноновые циклы. В дальнейшем цепь сопряжена с лимонокислым циклом, в котором происходят превращения углеводородов. Цитохромы содержат гемовые группы с $Fe(II)$ или $Fe(III)$ в центре, которые окружены белковой частью, однако так, чтобы облегчить перенос электрона на гем. Электроны проходят цепь, последовательно восстанавливая и окисляя ион железа в каждом центре. Поскольку местоположение цитохромов зафиксировано в мембране митохондрий, то можно предположить, что по крайне мере в некоторых случаях прохождение электронов вдоль цепи не может быть осуществлено путем прямого взаимодействия гемовых групп. В этих случаях электрон может перейти на делокализованную молекулярную орбиту пептидной цепи, превращая ее в радикал и лишь затем перейти на $Fe(III)$. Пептидная цепь может получить достаточно низколежащую орбиталь в системе сопряженных связей стабилизацией радикала при отщеплении атома водорода. Благодаря этому мостиковый механизм переноса электрона может оказаться более предпочтительным вблизи O_2 или H_2O_2 конца цепи.

Физическая природа протекания элементарного акта реакций электронного переноса имеет много общего с аналогичными окислительно-восстановительными реакциями переноса электрона между комплексными соединениями металлов переходной группы в неорганической химии. Как отмечалось в предыдущей главе существенное отличие состоит в том, что в биохимических реакциях роль среды реакции, наряду с растворителем, выполняет бóльшая часть

макромолекулы, в то время как неорганические реакции протекают в однородной среде.

Общий анализ кинетических закономерностей, проведенный в первых двух главах может быть использован при рассмотрении реакций электронного переноса. С этой целью рассмотрим простые реакции электронного переноса, которые не сопровождаются образованием или разрывом внутримолекулярных связей в активном центре макромолекулы и субстрате. В этом случае электронные термы начального и конечного состояний будут функциями координат $\{\cdots \vec{R}_e \cdots\}$, характеризующих внутримолекулярное движение ядер и координат $\{\cdots q_{\varkappa} \cdots\}$, характеризующих состояние молекул среды. В первых двух параграфах мы рассмотрели физическую картину перехода с помощью диаграмм поверхностей потенциальной энергии ядер /электронных термов/. Для полноты картины ниже мы поясним процесс переноса электрона между реагентами, один из которых находится в начале координат $(x=0)$, а второй на расстоянии R от него, с помощью диаграмм потенциальной энергии самого электрона, движущегося в поле ядер реагентов и в поле молекул среды. На рисунках I6/а,б,в/ схематически изображены потенциальные ямы для электрона в начальном U_e^i /левая яма/ и конечном U_e^f /правая яма/ состояниях. Как форма кривых потенциальной энергии электрона, так и положение энергетических уровней электрона в левой (E_i) и правой (E_f) ямах зависят от внутримолекулярных координат и координат, характеризующих состояние молекул среды, полный набор которых обозначен буквой Q. Энергии электрона в начальной (E_i) и конечной (E_f) ямах, как функции координат, фактически совпадают с электронными термами начального и конечного каналов реакций /с точностью до энергии взаимодействия ядер реагентов и среды/. В начальном состоянии, когда система характеризуется равновесной конфигурацией ядер Q_{oi} , электронный уровень $E_i(Q_{oi})$, на котором на-

ходится электрон, расположен значительно ниже вакантного электронного уровня конечного состояния $E_f(Q_{0i})$, как это показано на рис. 16/а/. В результате флуктуации, которая приводит как к деформации потенциальной энергии электрона U_e^i и U_e^f, так и к смещению энергетических уровней начального (E_i) и конечного (E_f) состояний, образуется переходное состояние, для которого кривые потенциальной энергии U_e^i и U_e^f изображены на рис.16 /б/. Как видно из этого рисунка, кривые потенциальной энергии электрона U_e^i и U_e^f принимают такую форму, чтобы уровень электрона в левой яме (E_i) оказался /с точностью до резонансного интеграла V / примерно равным уровню электрона в правой яме. Поскольку флуктуация протекает с определенной скоростью, т.е. меняется во времени, то благоприятное условие для туннелирования электрона из левой ямы в правую существует конечное время Δt /см.гл.2/, в течение которого уровни E_i и E_f совпадают с точностью до резонансного интеграла V, как это показано на рис.16 /б/. Качественно картину электронного перехода можно представить следующим образом. Электрон, находясь на начальном уровне E_i, который постепенно перемещается вверх, совершает колебательное движение в классически доступной области от точки "а" до точки "в" /см.рис.16 б /. При каждом "соударении" с правой классической точкой поворота "в" электрон с некоторой вероятностью $\varkappa$ может протуннелировать в правую яму, т.е. оказаться на уровне E_f. Если за все время движения в переходной области Δt суммарная вероятность перехода мала, то согласно терминологии гл.2, переход будет неадиабатическим, т.е. трансмисионный коэффициент $\varkappa$ будет значительно меньше единицы.

Если же за время Δt электрон успеет многократно протуннелировать из левой ямы в правую и обратно, т.е. много раз обменяться между реагентами, то в этом случае переход будет носить адиабатический характер $(\varkappa = 1)$. Важно подчеркнуть, что в этом случае понятие электронных уровней отдельно в левой (E_i) и отдельно в правой (E_f) ямах теряет смысл, поскольку устанавливается единое квазистационарное состояние электрона, движущегося одновременно в обеих ямах т.е. в поле с потенциалом $(U_e^i + U_e^f)$ /рис.I7/.

Рассмотрим адиабатические реакции несколько подробнее. Поскольку, в этом случае, из-за частого обмена в переходной области электрона между реагентами, как отмечалось выше, теряет смысл само понятие электронного уровня отдельно в левой и отдельно в правой ямах, то на рисунках I7 /а, б, в / изображены схематически кривые потенциальной энергии электрона с учетом взаимодействия с обеими реагентами $U_e(x;Q) = U_e^i(x;Q) + U_e^f(x;Q)$ при разных конфигурациях Q ядер реагентов и среды. На этих рисунках указаны также единые для обеих ям энергетические уровни основного состояния $E_0(Q)$ и первого возбужденного уровня $E_1(Q)$ и плотность распределения электрона ρ_0 и ρ_1 для этих состояний. Как видно из графика распределения плотности электрона, приведенного на рис. I7(а), при начальной равновесной конфигурации ядер реагентов электрон может находиться в принципе как в левой яме, так и в правой, однако, с подавляюще большей вероятностью он будет находиться в левой яме, если система находится в основном состоянии $E_0(Q)$ и, с подавляюще большей вероятностью - в правой яме, если система находится в состоянии $E_1(Q)$. Когда система благодаря флуктуации постепенно движется от равновесной начальной конфигурации Q_{0i} к

направлению переходной конфигурации Q^*, левый пик электронной плотности ρ_e^0, соответсвующий основному состоянию, уменьшается, в то время как правый пик начинает расти. Это означает, что электрон постепенно начинает переходить от первой частицы ко второй. При этом уровень основного состояния электрона $E_0(Q)$ постепенно повышается, а уровень $E_1(Q)$ при такой флуктуации будет, напротив, опускаться, двигаясь навстречу $E_0(Q)$. В переходной области, как это показано на рис. 17 б, электрон примерно с равной вероятностью может находится как в левой, так и в правой яме, т.е. будет делокализован между обеими частицами. В переходной области электронные уровни $E_0(Q)$ и $E_1(Q)$ максимально сближены, находясь на "расстоянии" примерно равном резонансному интегралу V и создается наиболее благоприятная ситуация для неадиабатического перехода с уровня E_0 на уровень E_1. Однако, для адиабатических реакций, когда параметр неадиабатичности γ /см. формулу 27 / мал, т.е. резонансный интеграл V достаточно велик, система с подавляющей вероятностью при выходе из переходной области останется на нижнем уровне $E_0(Q)$. Плотность распределения электрона в левой яме ρ_e^0 при выходе системы из переходной области, т.е. при изменении конфигурации от Q^* к конечной конфигурации Q_{0f}, будет продолжать уменьшаться, в то время как в правой яме ρ_e^0 будет продолжать расти, как это показано на рис. 17б.

В случае неадиабитических реакций полная вероятность электронного переноса распадается на два фактора. Первый из них определяет вероятность флуктуации, в результате которого система из конфигурации Q_{0i} переходит в конфигурацию Q^* /при классическом характере флуктуации этому фактору соответствует множитель $\frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^{\ne}}{kT}}$ в формуле (26)). Второй фактор связан с туннелированием

электрона при достижении переходной области из левой ямы в правую яму с вероятностью $\varkappa \ll 1$. Поскольку в адиабатических реакциях электрон как бы автоматически оказывается в правой яме при прохождении системой переходной области $(\varkappa \approx 1)$, то полная вероятность оказывается равной вероятности флуктуации, благодаря которой система из начальной конфигурации Q_{oi} достигает переходной конфигурации Q^*. Следует заметить, что скорости адиабатических реакций являются значительно более высокими, по сравнению с неадиабатическими реакциями не только потому, что трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ для них равен единице, но и вследствии того, что переходная конфигурация для них образуется с большей вероятностью, чем для неадиабатических реакций. В этом особенно легко убедиться в случае, когда флуктуация ядер имеет классический характер. Действительно, в случае неадиабатических реакций необходима флуктуация энергии электрона от значения $E_i(Q_{oi})$ до значения $E_i(Q^*)$, в то время, как для адиабатических реакций необходима флуктуация с уровня $E_o(Q_{oi})$ /которая практически совпадает с $E_i(Q_{oi})$, как это отмечалось в п.2/ до значения $E_o(Q^*)$, которая ниже, чем $E_i(Q^*)$ на величину, примерно равную резонансному интегралу V. Этот факт имеет большое значение, поскольку для ускорения /катализа/ реакции необходимо стремиться как к увеличению предэкспненциального множителя $\varkappa$ / для сильно неадиабатических реакций/, так и к снижению свободной энергии активации $\Delta F^{\ddagger}$, определяющей вероятность флуктуации энергии электрона. По этой причине, говоря о катализе следует различать два вида катализа: " Предэкспоненциальный " катализ /увеличение $\varkappa$ / и " активационный " катализ /уменьшение $\Delta F^{\ddagger}$/.

Выше мы основное внимание уделили физической картине перестройки электронного состояния в ходе реакции. Рассмотрим теперь несколько подробнее вопрос об образовании переходной конфигурации. Как отмечалось в гл.I, 2, в зависимости от формы поверхности потенциальной энергии и температуры, флуктуации конфигурации ядер реагентов и среды могут носить как классический /активационный/ характер, когда наиболее выгодным оказывается надбарьерное движение ядер, так и квантовый /туннельный/, когда наиболее выгодням оказывается подбарьерное прохождение ядрами потенциальгого барьера. В частности если характерная частота флуктуации ядер вдоль какой-либо степени свободы удовлетворяет условию (I7), то флуктуация ядер будут носить активационный характер, при выполнении же условия (18) - квантовый.

В целях иллюстрации рассмотрим простейший случай электронного переноса, когда в ходе реакции в активном центре макромолекулы не происходят изменения конфигурации ядер. В этих реакциях преодоление Франк-Кондоновского барьера / выравнивание электронных уровней начального и конечного состояний / будет происходить лишь за счет взаимодействия электрона с молекулами среды. При комнатной температуре характерные частоты флуктуаций плотности и поляризации среды удовлетворяют условию (I7) и поэтому эти флуктуации имеют классический характер. Однако в последнее время большое внимание уделяется кинетике химических и биохимических реакций в низкотемпературной области. В частности, такие опыты при азотной температуре были описаны в работе Чанса [10]. При интерпретации результатов, полученных в этих работах в литературе были допущены серьезные неточности.

В частности, делалось утверждение, что в работе [10] удалось наблюдать туннелирование электрона. В связи с этим хотелось бы прежде всего отметить, что собственно электронный переход, как это хорошо видно из рисунков I6 и I7, всегда имеет квантовый характер, поскольку переход из левой ямы в правую происходит через классически недоступную туннельную область, расположенную между точками "в" и "с". Характерная особенность низкотемпературной кинетики состоит в том, что если температура снижена настолько, что все характерные частоты флуктуации ядер реагентов и среды будут удовлетворять условию (I8), то подбарьерный, туннельный характер будет иметь не только собственно электронный переход, но и переход ядер из начальной равновесной конфигурации Q_{oi} в переходную конфигурацию Q^*. Как отмечалось в гл. I для протекания реакции с конечной скоростью при $T \to 0$ необходимо, чтобы процесс был экзотермическим, поскольку для эндотермических процессов скорость реакции будет содержать активационный фактор с энергией активации равной теплоте реакции и скорость процесса будет стремиться к нулю. Ввиду отсутствия активационного фактора в низкотемпературной кинетике, скорость таких процессов фактически определяется трансмиссионным коэффициентом. Однако, трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ в этом случае может содержать как фактор туннелирования электрона, так и фактор туннелирования вдоль степеней свободы, характеризующих движение ядер реагентов и среды. Поскольку скорость движения ядер значительно ниже, чем скорость движения электронов, в принципе могут реализоваться как реакции адиабатические, так и реакции неадиабатические по отношению к электрону. Действительно, физическая картина электронного перехода, описанная на рис. I6 и I7 может реализоваться в одинаковой степени как для высоко-

температурных, так и низкотемпературных реакций. Отличие низкотемпературных реакций состоит в том, что переходная конфигурация Q^* в этом случае находится в классически недоступной области для ядер, т.е. может реализоваться туннельным, подбарьерным образом. В случае неадиабатических реакций транссмисионный коэффициент можно представить в виде произведения двух факторов: фактора туннелирования ядер и фактора туннелирования электронов. В случае же адиабатических реакций, трансмиссионный коэффициент будет содержать только фактор туннелирования ядер. Поскольку барьер, под которым происходит туннелирование ядер в случае адиабатических реакций /см. пунктирную кривую на рис. I4 / расположен ниже, чем барьер, под которым происходит туннелирование в случае неадиабатических реакций /барьер, составленный из точечной кривой U_i - слева от точки R^* и точечной кривой U_f - справа от R^* /, то скорость адиабатических реакций будет выше, чем скорость неадиабатических реакций. Напомним еще раз, что отсутствие фактора туннелирования электрона в адиабатических низкотемпературных реакциях вовсе не означает отсутствие самого туннелирования электрона в таких реакциях, поскольку, согласно рис. I7б, при адиабатическом "перекачивании" электронной плотности из левой ямы в правую, движение электрона происходит через классически недоступную область от точки "в" до точки "с".

Важный класс реакций электронного переноса, как отмечалось в начале этой главы, составляют реакции, катализируемые с помощью мостиковых частиц. Квантово-механическая теория таких реакций была разработана в работах [11-13]. Ниже мы изложим основные идеи этой теории. Чтобы пояснить

физическую картину катализа в этом случае рассмотрим перенос электрона от частицы A к частице B, вблизи которых находится третья частица C, играющая роль мостика в этой реакции. Если мостиковая частица C обладает свободным уровнем для получения электрона, то перенос электрона от частицы A к частице B может произойти с участием электронного уровня частицы C, т.е. электрон сначала переходит с частицы A на частицу C, а затем с частицы C на частицу B. В рамках общей квантово-механической теории, изложенной в работах [11-13], рассмотрен и более сложный механизм катализа, когда электрон сначала переходит с частицы C на частицу B, и лишь после этого частица C получает электрон от частицы A. В этом процессе участвуют уже два электрона. Для простоты мы не будем рассматривать такие реакции, которые в литературе известны под названием пушпульных реакций, а заметим лишь, что изложенная ниже физическая картина легко может быть распространена и на случай таких реакций.

Поскольку электрон в рассматриваемых реакциях может находиться на трех частицах A, B, C, то для описания процесса переноса необходимо рассмотреть три электронных терма: первый из них U_i для начального канала реакции /электрон находится на частице A/, U_f – для конечного канала реакции /электрон находится на частице B/ и третий – U_c для промежуточного канала / электрон находится на промежуточной частице C/. На рисунках I8 и I9 схематически изображены эти три терма в виде одномерных кривых для двух существенно различных случаев: для случая, когда точка пересечения термов начального и конечного каналов лежит ниже /рис.I8/ или выше /рис.I9/ минимума промежуточного терма. Реализация той или другой ситуации существенно зависит от

энергии электронного сродства частицы С: если частица С обладает достаточно низколежащим свободным уровнем для электрона, то реализуется случай, изображенный на рис.I9, а если свободный уровень расположен достаточно высоко, то случай, изображенный на рис.I8. Механизм катализа для этих двух случаев имеет существенно различный характер и поэтому мы их рассмотрим отдельно. Начнем рассмотрение с ситуации, изображенной на рис.I8. Прежде всего заметим, что если в отсутствие мостиковой частицы С переход электрона с частицы А к частице В имеет адиабатический характер т.е. резонансный интеграл V_{AB} достаточно велик, то каталитический эффект от присутствия третьей частицы, естественно возникнуть не может. Если же переход между термами U_i и U_f имеет неадиабатический характер, т.е. трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ имеет очень низкое значение, то наличие мостиковой частицы С может привести к предэкспонциальному каталитическому эффекту, т.е. к резкому увеличению трансмиссионного коэффициента $\varkappa$, если резонансные интегралы V_{AC} и V_{CB} для перехода электрона между частицами Аи С и С и В достаточно велики. Чтобы убедиться в этом рассмотрим рис.20, на котором схематически изображены потенциальные ямы U_e^i, U_e^c и U_e^f для электрона, находящегося соответственно у частиц А, С и В для конфигурации ядер Q^*, соответствующей точке пересечения термов U_i и U_f, когда электронные уровни в начальной $(U_i(Q^*))$ и в конечной $(U_f(Q^*))$ ямах совпадают. В соответствии с рис.I8 вакантный электронный уровень частицы С $(E_c(Q^*))$ на рис.20 расположен выше уровней $E_i(Q^*)$ и $E_f(Q^*)$ частиц А и В. При наличии мостиковой частицы С вероятность перехода электрона от частицы А к частице В можно представить в виде суммы вероятностей процессов непосред-

ственного переноса электрона от частицы А к частице В / в отсутствие частицы С / и переноса от частицы А к частице В с виртуальным промежуточным переносом на частицу С. Прежде чем пояснить физический смысл виртуального перехода от частицы А к частице С заметим, что реальный переход электрона от частицы А к частице С при фиксированных координатах ядер Q^* запрещен в силу закона сохранения энергии $(E_i(Q^*) \neq E_c(Q^*))$. Однако, если считать, что до перехода от частицы С на частицу В электрон пребывает на частице С некоторое короткое время Δt, то, в силу соотношения неопределенностей /формула (4) / для энергии - времени, закон сохранения энергии при промежуточном переходе может выполняться с точностью $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t}$. Т.о. если Δt меньше, чем $\hbar/(E_c(Q^*) - E_i(Q^*))$, то для такого кратковременного пребывания электрона на частице С, при переходе электрона с частицы А на частицу С, закон сохранения энергии может нарушаться, хотя для реального перехода от частицы А к частице В, т.е для полного процесса перехода закон сохранения энергии, естественно, выполняется $(E_i(Q^*) = E_f(Q^*))$. В отличие от реальных переходов между двумя долгоживущими состояниями, переходы на состояния с коротким временем жизни $(\Delta t \to 0)$ принято называть виртуальными переходами. Если ввести эффективный резонансный интеграл V, учитывающий как реальный непосредственный переход от частицы А к частице В, так и виртуальный промежуточный переход на частицу С, то можно записать:

$$V = V_{AB} + \frac{V_{AC} \cdot V_{CB}}{E_c(Q^*) - E_i(Q^*)} \qquad (29)$$

Если расстояние между частицами А и В велико, то прямое туннелирование электрона от частицы А к частице В будет черезвычайно маловероятным и можно считать, что $V_{AB} \approx 0$. В этом случае в формуле (29) можно пренебречь первым членом и считать, что эффективный резонансный интеграл V целиком определяется процессом виртуального переноса электрона. Эту картину можно качественно пояснить с помощью рис. 20. Величина резонансного интеграла V_{AB} определяется фактором туннелирования под барьером, образованным правой ветвью кривой U_e^i и левой ветвью кривой U_e^f. Аналогично, резонансный интеграл V_{AC} определяется фактором туннелирования под барьером, образованным правой ветвью кривой U_e^i и левой ветвью кривой U_e^c, а резонансный интеграл V_{CB} - фактором туннелирования под барьером, образованным правой ветвью кривой U_e^c и левой ветвью кривой U_e^f. Поэтому малость V_{AB} по сравнению со вторым членом в формуле (29) фактически обусловлена тем, что при переходе с участием виртуального состояния электрону приходится туннелировать под меньшим барьером, чем при непосредственном переходе с частицы А на частицу В. Поскольку при учете промежуточного состояния электрона на частице С эффективный резонансный интеграл V оказался больше, чем резонансный интеграл V_{AB} при непосредственном переходе с частицы А на частицу В, то это будет приводить к увеличению трансмиссионного коэффициента $\varkappa$. Более того, если эффективный резонансный интеграл настолько велик, что параметр неадиабатичности γ /формула (27) / может стать значительно меньше единицы, то трансмиссионный коэффициент $\varkappa$ может стать примерно равным единице и переход электрона будет носить адиабатический характер. Таким образом, при подходящем подборе мостиковой частицы С, которая может

кратковременно обмениваться электроном как с частицей А, так и с частицей В, может быть достигнут предэкспоненциальный катализ даже в случае, если вакантный уровень частицы С находится выше, чем электронные уровни в частицах А и В.

Рассмотрим теперь процесс переноса электрона, когда электронный терм промежуточного состояния расположен так, как это показано на рис. I9. Повторив все вышеприведенные рассуждения, нетрудно видеть, что и в этом случае в принципе может иметь место предэкспоненциальный катализ. Действительно, диаграмма потенциальной энергии электрона, изображенная на рис.20, для рассматриваемого случая будет отличаться только тем, что кривая U_e^c должна быть опущена ниже, поскольку, согласно рис.I9, $E_c(Q^*)$ меньше, чем $E_i(Q^*)$. Последнее обстоятельство может привести лишь к увеличению второго слагаемого в формуле (29) по сравнению с тем случаем, который нами был подробно рассмотрен выше. Поскольку при этом мы по-прежнему считаем, что электронный переход совершается при конфигурации ядер Q^*, энергия активации будет определяться расстоянием от точки пересечения термов U_i и U_f до точки минимума терма U_i /рис.I9/. Однако, в случае, когда термы расположены так, как это изображено на рис. I9, нетрудно видеть, что существует другой путь перехода. Система может сначала сфлуктуировать от начальной равновесной конфигурации ядер Q_{io} до конфигурайии Q_1^*, определяемой точкой пересечения термов U_i и U_c, в которой с вероятностью $\varkappa_{ic}$ может произойти переход с начального электронного уровня E_i на уровень виртуального состояния E_c. После этого система будет двигаться к точке Q_2^*, соответствующей точке пересечения термов U_c и U_f, в которой с вероятностью $\varkappa_{cB}$

может произойти переход электрона с частицы C к частице B. Если левая точка пересечения U_1^* /термов U_i и U_c / находится выше, чем правая точка пересечения U_2^* /термов U_c и U_f /, в предположении, что движение вдоль координат Q имеет классический, надбарьерный характер, для перехода с терма U_c на терм U_f не требуется дополнительной активации. Если же правая точка пересечения U_2^* находится выше левой точки пересечения U_1^*, то для перехода с терма U_c на терм U_f требуется, чтобы переход с терма U_i на терм U_c произошел с достаточно высокой скоростью, чтобы достичь второй точки пересечения U_2^*, т.е. для такого перехода требуется дополнительная кинетическая энергия ядер, равная $(U_2^* - U_1^*)$. Из сказанного следует, что энергия активации процесса в целом будет определяться левой (U_1^*) или правой (U_2^*) точками пересечения, в зависимости от того, какая из них находится выше. Поскольку обе эти точки находятся ниже, чем точка пересечения термов U_i и U_f, мы будем иметь активационный катализ. Естественно, активационный катализ не исключает также и предэкспоненционный катализ. Например, если резонансные интегралы V_{AC} и V_{CB} настолько велики, что параметр неадиабатически γ /формула (27) / будет мал для обеих точек пересечения, то процесс в целом будет носить адиабатический характер.

Глава 5. РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Наряду с реакциями электронного переноса реакции переноса протона также являются жизненным элементом многих важных биологических процессов. Примеров реакций с переносом протона можно привести очень много, особенно среди ферментативных реакций гидролиза. Одной из особенно хорошо исследованных систем является цинк-содержащий фермент - угольная ангидраза, который поддерживает необходимый уровень количества CO_2 в организме путем каталитической гидратации CO_2 и, возможно, также других молекул, таких как альдегиды. При физиологических значениях pH CO_2 может превращаться в HCO_3^- и путем прямой неферментативной реакции с OH^-. Однако, скорость такой реакции недостаточна для удовлетворения физиологических потребностей и природа "предпочла" проводить ее ферментативным путем. Молекулярный вес фермента составляет 30 000 D, содержит около 260 аминокислотных остатков и в активном центре имеет один атом цинка, сильно связанный с тремя имидазольными группами гистидиновых остатков в структуре белка. Четвертая координационная связь занята H_2O, OH^-, HCO_3^- или молекулой ингибитора. Атом цинка находится в расщелине тела фермента, куда проникает также и молекула CO_2, которая однако не координируется и деформируется весьма незначительно, о чем свидетельствуют данные по ИК спектроскопии. Поэтому можно заключить, что скоростьопределяющей стадией в механизме образования HCO_3^- должно быть сочетание процессов переноса протона и образования C - O связи /см. рис. 21/, протекающих либо последовательно, либо одновременно /"по концертному механизму", как это принято иногда говорить/.

Тщательный анализ некоторых ферментативных реакций свидетельствует о том, что они включают перенос более чем одного протона. Можно заключить, что в этих случаях "внутри" фермента осуществляется кооперативное движение протонов /как во льду/ и что скоростьопределяющей стадией является образование фермент - - субстратного комплекса, а не перемещение протонов. Примеры реакций с переносом двух протонов приведены в конце данного параграфа.

Чтобы пояснить основные выводы квантово-механической теории о механизме процессов с переносом протона, рассмотрим элементарный акт переноса одного протона. Как отмечалось в гл.2 во всех химических соединениях характерные частоты колебаний протона / включая водородные связи/ удовлетворяют условию (18), т.е. их движение имеет существенно квантовый характер. По этой причине в реакциях переноса протона, в отличие от реакций электронного переноса, существуют по крайней мере, две подсистемы, которые являются квантовыми: протон и электроны, участвующие в гомеополярной связи данного протона с молекулой. В дальнейшем для простоты ограничимся случаем, когда все остальные степени свободы системы являются классическими. Трансмиссионный коэффициент в таких реакциях будет определяться туннелированием как электрона, так и протона, в то время как активационный фактор будет определяться движением классической подсистемы. Поскольку для туннелирования электронов и протона необходимо равенство энергий начального и конечного состояний электронов и протона порознь, механизм активации, согласно принципу Франка-Кондона, состоит в такой флуктуации классической подсистемы, сильно взаимодействующей с электронами и протонами, которая обеспечивает указанное равенство.

Пояснение физической картины элементарного акта переноса протона начнем с рассмотрения процесса перестройки электронной подсистемы. С этой целью для качественного анализа можно воспользоваться диаграммами потенциальной энергии электрона, приведенными на рисунках I6 иI7, поскольку для нас существенно лишь то что электроны находятся в двух потенциальных ямах, разделенных достаточно высоким потенциальным барьером. Например, левая яма может описывать потенциальную энергию электронов, локализованных в основном на протоне и между протоном и молекулой-донором, а также электронов, локализованных на молекуле-акценторе; аналогично, правая яма будет описывать потенциальную энергию электронов, локализованных в основном на протоне и между протоном и молекулой-акцентором, а также электронов, локализованных на молекуле-доноре. Под E_i и E_f /рис.I6 / или под E_0 и E_1 /рис.I7 / мы будем подразумевать энергию всей электронной подсистемы, а под Q – совокупность координат протона (r) и классической подсистемы (R). Рассмотрим сначала реакции переноса протона, в ходе которых электронная перестройка имеет неадиабатический характер. В этом случае удобно пользоваться диаграммами, изображенными на рис.I6. Рисунки I6а и I6в соответствуют случаям, когда координаты протона (r) и классической подсистемы (R) совпадают с равновесной конфигурацией в начальном (r_{0i}, R_{0i}) и конечном (r_{0f}, R_{0f}) состояниях. Рис. I6 б соответствует таким конфигурациям протона и ядер классической подсистемы, когда электронные энергии начального и конечного состояний оказываются равными: $E_i(r^*, R^*) = E_f(r^*, R^*)$. В этой переходной конфигурации происходит туннелирование электронов из левой ямы в правую, т.е. разрыв химической связи между протоном и донорной частицей, у которой в начальном состоянии находится про-

тон, и образование химической связи между протоном и акцепторной частицей. Нетрудно видеть, что условие равенства электронных энергий начального и конечного состояний /принцип Франка-Кондона / выполняется не при одной единственной конфигурации протона и ядер классической подсистемы, а при целом непрерывном наборе их конфигураций. Чтобы убедится в этом, рассмотрим электронные термы начального $U_i(r,R)$ и конечного $U_f(r,R)$ состояний. Поскольку эти термы зависят от двух координат, то на рисунках 22 изображены электронные термы, как функции координаты протона r при различных фиксированных значениях координат классической подсистемы. В частности, на рис. 22а изображены электронные термы начального и конечного состояний в предположении, что координаты ядер классической подсистемы имеют фиксированное значение R_{oi} , совпадающее с координатами равновесной конфигурации начального состояния. Другими словами, для нахождения вида $U_i(r,R_{oi})$ и $U_f(r,R_{oi})$ следует найти энергию электронной подсистемы, как функцию от координаты протона r , рассматривая поле ядер классической подсистемы как внешнее статическое поле, создаваемое ядрами классической подсистемы, помещенными в координатах R_{oi} . Очевидно, эти кривые должны иметь форму кривых потенциальной энергии двухатомной молекулы, изображенной, например, на рис.I2. Нетрудно заметить также, что энергия колебательного уровня протона в донорной частице $W_i(R_{oi})$ будет лежать ниже основного колебательного уровня $W_f(R_{oi})$, поскольку внешнее статическое поле ядер классической подсистемы образовано при такой конфигурации, которое энергетически является наиболее выгодной для начального состояния. Аналогично можно пояснить картину, изображенную на рис. 22в. Если конфигурация ядер классической подсистемы соответствует координатам R_{oi} /см.рис.22а/,

то принципу Франка-Кондона / равенству электронных энергий , начального и конечного состояний / удовлетворяет конфигурация протона, определяемая координатой r_1^* , при которой происходит пересечение электронных термов $U_i(r,R_{0i})$ и $U_f(r,R_{0f})$. Полный переход из начального состояния в конечное при фиксированной координате ядер классической подсистемы R_{0i} можно представить следующим образом. Для выравнивания электронных уровней происходит флуктуационное проникновение протона в классически недоступную область, т.е. туннелирование до конфигурации r_1^* /см. рис. 22а/, в которой с некоторой вероятностью $\varkappa_э$ произойдет туннелирование электронов из начальной ямы в конечную яму и туннельный переход протона с уровня $W_i(R_{0i})$ на уровень $W_f(R_{0i})$. Нетрудно видеть, что вероятность туннельного перехода протона существенно зависит от величины разности энергетических уровней $\{W_f(R_{0i})-W_i(R_{0i})\}$, поскольку эта разность, согласно закону сохранения энергии, должна быть передана ядрам классической подсистемы и эта передача должна произойти за характерное время Δt_p , которое определяется частотой колебания протона: $\Delta t_p \sim \frac{2\pi}{\omega_p}$. Однако, учитывая, что характерная частота движения протона ω_p значительно больше частоты движения ядер классической подсистемы /см. формулы (17) и (18) /, резкое изменение скорости /кинетической энергии / ядер классической подсистемы за короткое время Δt_p очень маловероятно. Другими словами, перескок /туннелирование / протона с уровня W_i на уровень W_f возможен с достаточно большой вероятностью лишь в том случае, если эти уровни практически совпадают друг с другом. Фактически, описанная выше ситуация есть проявление принципа Франка-Кондона, но уже не по отношению к электрон-ядерной подсистем, а по отно-

шению одной быстрой подсистемы /протона/ к другой, медленной подсистеме /ядра классической подсистемы/. Т.о. из всех конфигураций ядер, при которых имеет место равенство электронных энергий, истинной переходной конфигурации соответствует такое значение координат классической подсистемы, когда наряду с выравниванием электронных уровней происходит выравнивание и колебательных уровней протона, как это изображено на рис. 22б. Из описанной выше картины вытекает следующая схема определения переходной конфигурации всей ядерной подсистемы: 1/ на первом этапе пищутся электронные термы системы для начального $\{U_i(r,R)\}$ и конечного $\{U_f(r,R)\}$ состояний; 2/ далее, рассматривая координаты ядер классической подсистемы R как фиксированные, определяются энергии колебательных состояний протона $W_i(R)$ и $W_f(R)$ в предположении, что ядра классической подсистемы создают квазистатическое внешнее поле для протона; 3/ из условия равенства энергий основных колебательных уровней протона $W_i(R) = W_f(R)$ /обобщенный принцип Франка-Кондона/ определяется переходная конфигурация R^* для ядер классической подсистемы; 4/ наконец, из условия равенства электронных уровней начального и конечного состояний /принцип Франка-Кондона/ $U_i(r, R^*) = U_f(r, R^*)$ определяется переходная конфигурация r^* для протона. По аналогии с определением электронного терма, представляющего собой полную энергию электронной подсистемы совместно с потенциальной энергией взаимодействия ядер /см. формулу (23) /, функции $W_i(R)$ и $W_f(R)$ будем называть в дальнейшем электрон-протонным термом, поскольку они включают полную энергию электронной подсистемы, протонной подсистемы и энергию взаимодействия ядер классической подсистемы. Окончательно приходим к следующей физической картине протекания неадиабатических реакций переноса протона. Сначала

происходит флуктуация классической подсистемы для выравнивания колебательных уровней протона, вероятность которой определяется фактором /см. формулу (I5) /: */

$$\exp\left(-\frac{W_i(R^*) - W_i(R_{0i})}{kT}\right) \qquad (30)$$

На втором этапе происходит квантовая флуктуация протона, т.е туннелирование из начальной ямы в конечную яму /рис.22б/, причем при прохождении переходной конфигурации z^* с вероятностью $\varkappa_э$ происходит перестройка /туннелирование / электронной подсистемы, т.е. разрыв химической связи протона с донором и образование химической связи с акцептором. В результате трансмиссионный коэффициент для всей квантовой подсистемы будет содержать произведение гамовского фактора Γ_p для туннелирования протона /см.формулу (I5) / и трансмиссионного коэффициента для электронной подсистемы $\varkappa_э$.

---

*/ Поскольку под R выше всюду мы понимали набор как координат ядер реагентов, так и макроскопически большего числа ядер молекул среды, то условию обобщенного принципа Франка-Кондона $W_i(\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_N)=W_f(\vec{R}_1,\ldots,\vec{R}_N)$ будет удовлетворять непрерывный набор конфигураций ядер классической подсистемы. Однако из всех этих конфигураций, согласно формуле (30) , надо взять лишь одну конфигурацию $\{R_1^*,\ldots,R_N^*\}$, которой соответствует максимальная вероятность флуктуации классической подсистемы, т.е. минимальная потенциальная энергия $W_i(R^*)$.

Рассмотрим теперь реакции, в ходе которых электронная перестройка носит адиабатический характер. В этом случае для определения адиабатических электронных термов $U_0(r, R)$ и $U_1(r,R)$ следует использовать /см. предыдущую главу / точные потенциальные кривые для электрона /см. рисунки I7/. При этом для потенциальной энергии протона вместо изображенных на рис. 22 кривых U_i и U_f получим, используя рассуждения аналогичные приведенным в предыдущей главе две адиабатические кривые $U_0(r)$ и $U_1(r)$, типа изображенных на рис. I4. Соответствующие им термы при различных конфигурациях ядер классической подсистемы изображены на рисунках 23 /а,б,в /, где минимальное расстояние между термами $U_0(r)$ и $U_1(r)$ определяется величиной электронного резонансного интеграла V, а через $W_0(R)$ и $W_1(R)$ обозначены основной и первый возбужденный уровень протона, т.е. адиабатические элетрон-протонные термы. Воспользовавшись анализом, проведенным в связи с рис.I7, нетрудно показать, что при флуктуации классической подсистемы, соответствующей переходу от R_{0i} до R^*, перескоку /туннелированию/ протона из начальной ямы в конечную соответствует такая ситуация, когда система все время остается на основном уровне $W_0(R)$, т.е. на нижнем адиабатическом электрон-протонном терме. На языке диаграмм, изображенных на рис. 22б, это означает, что при прохождении основных колебательных уровней $W_0(R)$ и $W_1(R)$ мимо друг друга вблизи переходной конфигурации R^* протон успевает многократно туннелировать из начальной потенциальной ямы в конечную и обратно. Другими словами, вблизи переходной конфигурации классической подсистемы R^* устанавливается квазистационарное состояние не только по электрону, но и по протону, т.е. состояние как электронов, так и протона адиабатически следует за квази-

статическим медленно меняющимся полем, образованном ядрами классической подсистемы. Поскольку при изменении координат классической подсистемы от R_{0i} до R_{0f} /через R^* / протон автоматически успевает переходить от донора к акцептору, а электронная подсистема адиабатически следует за движением протона, то полный трансмиссионный коэффициент процесса переноса протона будет равен единице и скорость всего процесса будет определяться лишь вероятностью классической флуктуации, т.е. формулой (1). Наконец, рассмотрим случай, когда при прохождении переходной конфигурации R^* наиболее вероятным процессом оказывается перескок системы с нижнего адиабатического электрон-протонного терма $W_0(R)$ на верхний электрон-протонный терм $W_1(R)$. На языке диаграмм, приведенной на рис. 22 б, это означает, что во время прохождения уровня $W_i(R)$ мимо уровня $W_f(R)$ протон не успевает туннелировать из левой ямы в правую. В этом случае трансмиссионный коэффициент процесса будет определяться туннелированием протона из левой ямы в правую при переходной конфигурации классической подсистемы R^*. Рассмотренный случай принято называть частично адиабатическим процессом, поскольку электронное состояние успевает подстраиваться адиабатически за квазистатически медленно меняющейся полем протона и ядер классической подсистемы, в то время как протон вблизи переходной конфигурации R^* не успевает адиабатически подстраиваться за меняющимся полем ядер классической подсистемы.

Количественный критерий полностью адиабатического, частично адиабатического или полностью неадиабатического протекания реакции переноса протона можно получить из оценки параметра

неадиабатичности γ , введенного формулой (27) . Для полностью или частично адиабатических процессов требуется малость параметра:

$$\gamma_э = \frac{\hbar |\upsilon_p| \Delta F_p}{V_э^2} \qquad (31)$$

где $|\upsilon_p|$ – модуль мнимой скорости протона, движущегося в классически недоступной области вблизи точки r^* ; ΔF_p – разность тангенсов углов наклона электронных термов $U_i(r^*, R^*)$ и $U_f(r^*, R^*)$ /рис.22 б/; $V_э$ – резонансный интеграл для электронной подсистемы, определяемый перекрыванием волновых функций начального и конечного состояний, т.е. туннелированием электронов при фиксированной конфигурации протона r^* и фиксированной конфигурации ядер классической подсистемы R^* . Для полностью адиабатических процессов, наряду с $\gamma_э$ должен быть мал параметр неадиабатичности протона:

$$\gamma_p = \frac{\hbar \upsilon \Delta F}{V_p^2} \qquad (32)$$

где υ – скорость движения ядер классической подсистемы вблизи переходной конфигурации R^* ; ΔF_p – разность тангенсов угла наклона электрон-протонных термов вблизи переходной конфигурации R^*; V_p – протонный резонансный интеграл, определяемый перекрыванием волновых функций начального и конечного состояний протона, т.е. туннелированием протона из левой ямы в правую /см. рис.22б/. Т.о. для полностью адиабатических процессов выполняются условия: $\gamma_э \ll 1, \gamma_p \ll 1$; для частично адиабатических процессов: $\gamma_э \ll 1$, в то время как $\gamma_p \gg 1$;

наконец, для полностью неадиабатических процессов $\gamma_{э} \gg 1$ и $\gamma_{p} \gg 1$.

Более сложные реакции переноса одного или нескольких протонов могут быть рассмотрены, если использовать описанную выше физическую картину. Например, можно рассмотреть процесс пушпульного переноса протона от частицы А к частице В, протекающий по следующей схеме. На первом этапе протон P_1 /см. рис. 24 / виртуально переходит к мостиковой частице С, после чего второй протон P_2 переходит к частице В. При рассмотрении такого процесса необходимо учесть также второе промежуточное виртуальное состояние, соответсвующее переходу второго протона P_2 к частице В с последующим присоединением в конечном состоянии первого протона P_1 к мостиковой частице С. Такие процессы, возможно, объясняют механизм действия, например, такого фермента, как химотрипсин. Роль мостиковой частицы выполняет здесь имидазольное кольцо, на противоположных концах которого имеются два эквивалентных положения для протона. Описанные процессы могут также иметь место и в случае других внутримолекулярных превращений, когда донорный и акцепторный участки пространственно разделены на достаточно большое расстояние. Квантово-механическая теория подобных процессов была разработана в работах [14-15].

Рассмотрим еще в качестве примера перенос протона в биологически весьма важном механизме, приводящем, к нарушениям генетического кода в двойной спирали ДНК. ДНК - гигантская молекула, как известно, является наследственным веществом. Ее удвоение - репликация протекает с внутримолекулярным переносом протонов, который может приводить также и к изменениям кода, ответственным за многие нежелательные для жизнедеятельности организмов явления. Двухспиральная структура ДНК показана на рис.25. Нить каждой спирали состоит из чередующихся пентозной и фосфатной групп и каждая пентозная группа

связана с азотистым основанием пуринового /аденин или гуанин/ или пиримидинового /тимин, цитозин, урацил/ типа. Связь обеих спиралей друг с другом осуществляется водородными связями между азотистыми основаниями, причем так, что аденин находится в паре с тимином, А – Т, а гуанин – в паре с цитозином, Г – Ц. При делении клетки двойная спираль начинает расщепляться с одного из концов и в то же самое время каждая из половинок начинает строить себе новую пару из окружающего материала. В результате образуются две идентичные двухспиральные молекулы ДНК, содержащие одинаковую генетическую информацию. А –Т и Г – Ц пары показаны на рис. 26. Там же показанн равновесные положения протонов в водородных связях. Помимо нормальных / амино – и кето – / форм, каждое основание может существовать и в менее стабильных, таутомерных / имино- или энольной / формах, показанных на рис. 27. Из рассмотрения характера водородных связей и распределения электронов можно заключить, что менее стабильные формы /обозначенные звездочкой/ приводят к комбинациям А* – Ц, А – Ц*, Г* – Т и Г – Т*. Если менее стабильные формы образуются в момент репликации, то это может привести к устойчивому изменению порядка расположения оснований.

. Можно полагать, что менее стабильные таутомерные формы образуются путем переноса протонов от одного азотистого основания к другому, а не путем внутримолекулярной перегруппировки. Кроме того, вероятно, что переход первого протона индуцирует переход второго, чтобы сохранить электронейтральность каждой половинки двойной спирали. Т.о. образование менее стабильных таутомерных форм нуклеотидных оснований может приводить к точечным мутациям. При количественном описании такого процесса

необходимо учесть ряд особенностей, вытекающих из изложенной в настоящем обзоре квантовой теории кинетики элементарного акта реакции.

На скорость как нормального, так и мутационного делений существенное влияние будут оказывать такие динамические характеристики среды реакций, как характерные частоты и амплитуды флуктуации поляризации полярной среды, включающей отдельные дипольные группы молекулы ДНК и диполи молекул воды, окружающей витки спирали ДНК. Важность учета именно поляризационного состояния среды вытекает из того, что водородные связи между азотистыми основаниями А и Т характеризуются заметными дипольными моментами, направление которых существенно изменяется как при нормальном, так и при мутационном делениях. Относительное межмолекулярное колебание азотистых оснований внутри спирали также должно быть рассмотрено на основе динамической картины, поскольку характерная частота этого колебания существенно может влиять на процессы переброса протонов. Наконец, в принципе, следовало бы учесть роль двух виртуальных состояний системы, когда оба протона находятся у одного из оснований.

В заключении данной главы остановимся на одном следствии, вытекающем из квантового поведения протона в кинетике элементарного акта: при прочих равных условиях, если отсутсвуют стерические ограничения, всегда выгодно туннелирование протона вдоль деформационных координат, характеризующихся более низкими частотами нормальных колебаний, чем валентные колебания. В этом можно проще всего убедиться, если воспользоваться принципом, часто используемом в химической кинетике при определении направ-

ления атаки реагирующих частиц, когда ищется направление, при котором максимально перекрываются электронные волновые функции. Для протона, который также как электрон является квантовой частицей, этот принцип тоже справедлив. Как видно из рис. 24, протон больше делокализован в деформационном направлении и волновые функции протона лучше перекрываются в этом направлении. Очевидно, что этот принцип справедлив и для любой другой частицы, которая в кинетике элементарного акта ведет себя квантово. В работе [16] был проведен расчет вероятности переноса протона в некоторых модельных биохимических реакциях, когда реагенты имеют квазинепрерывный характер. В указанной работе получено теоретическое обоснование соотношения Бренстеда [17, 18].

Р И С У Н К И

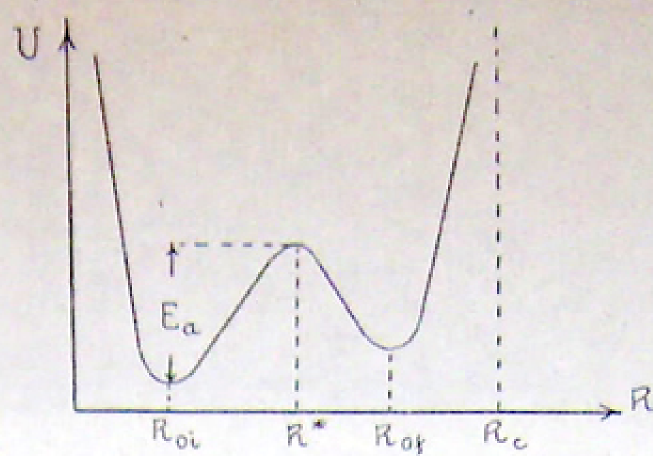


Рис. 1

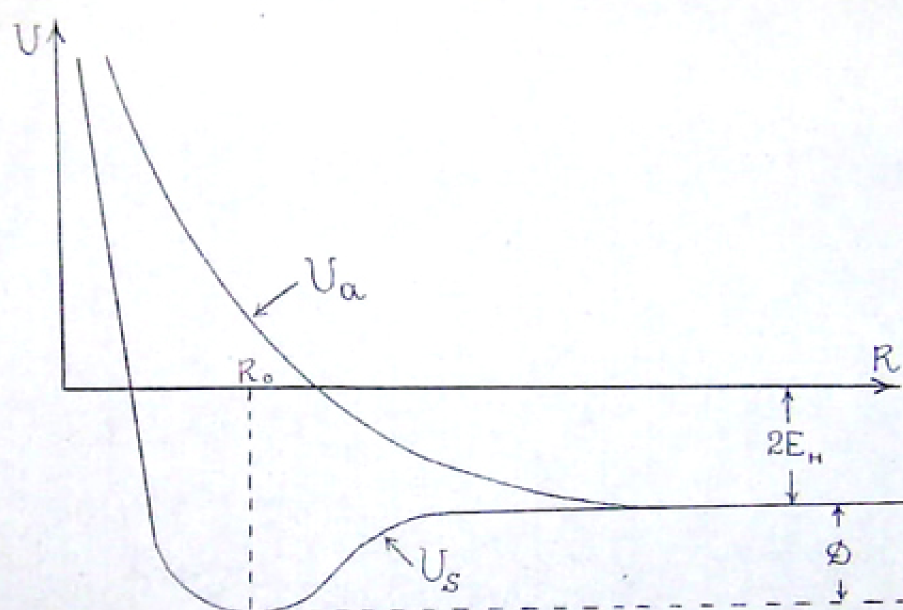


Рис. 2

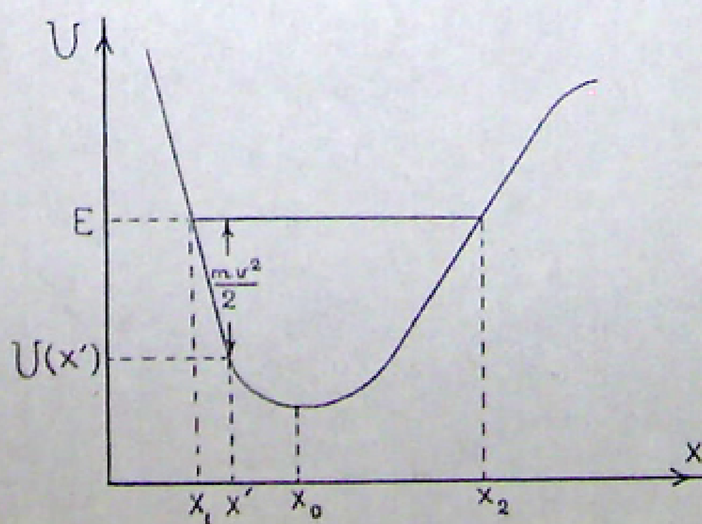


Рис. 3

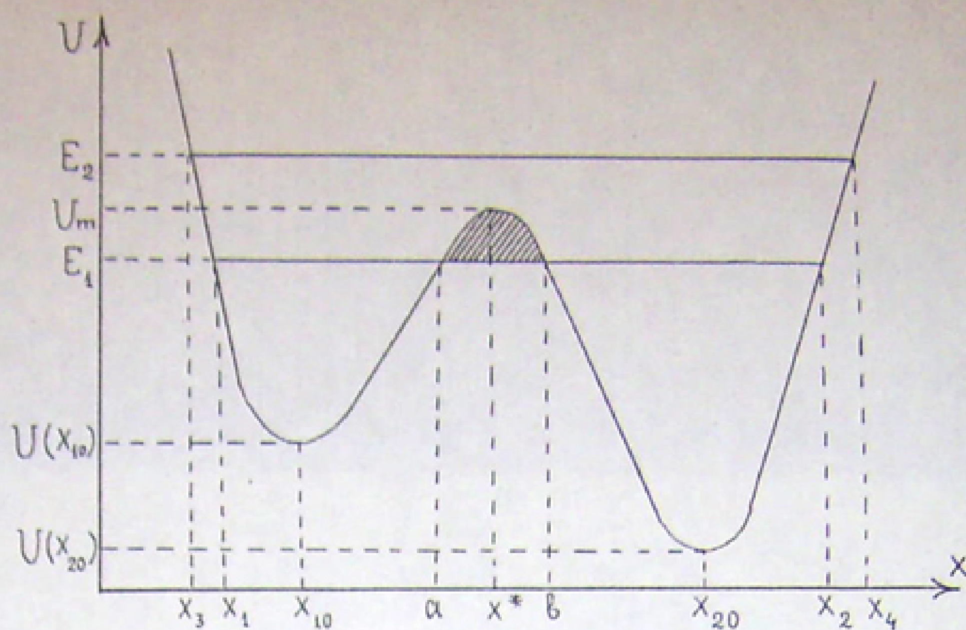


Рис. 4

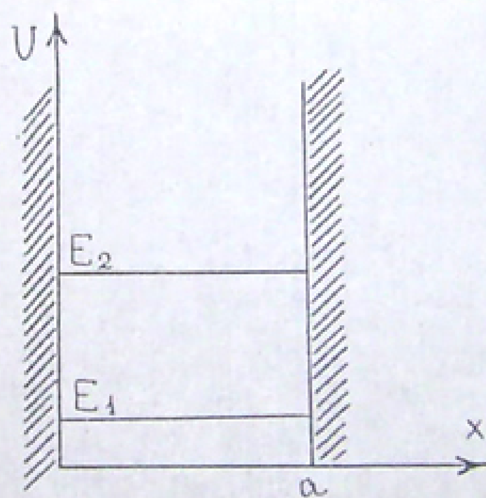


Рис. 5

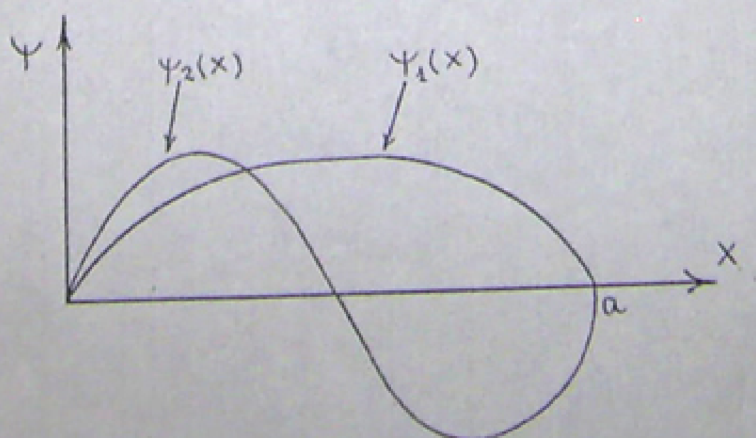


Рис. 6

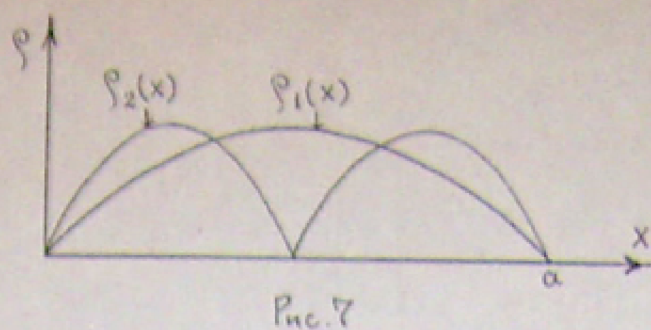


Рис. 7

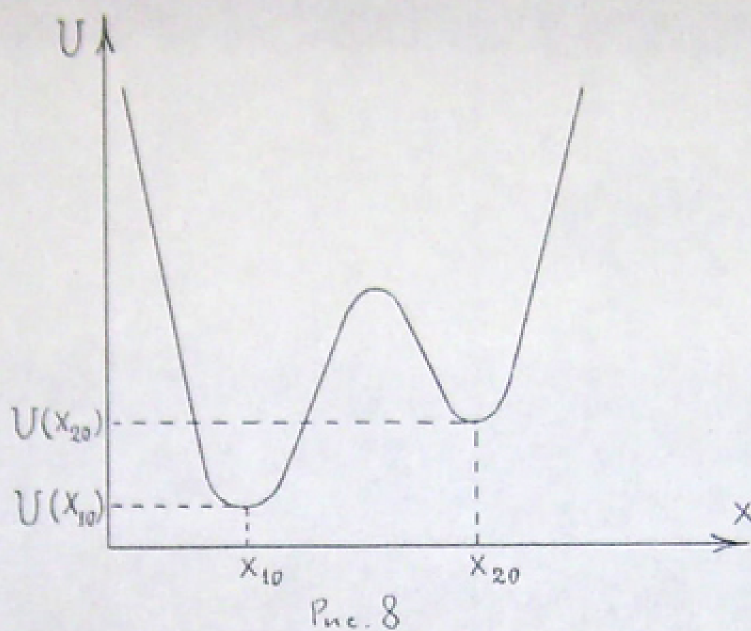


Рис. 8

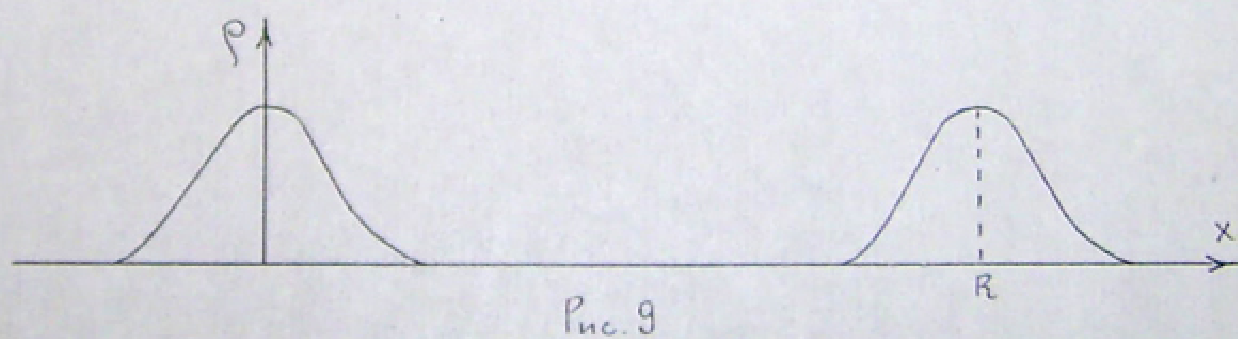


Рис. 9

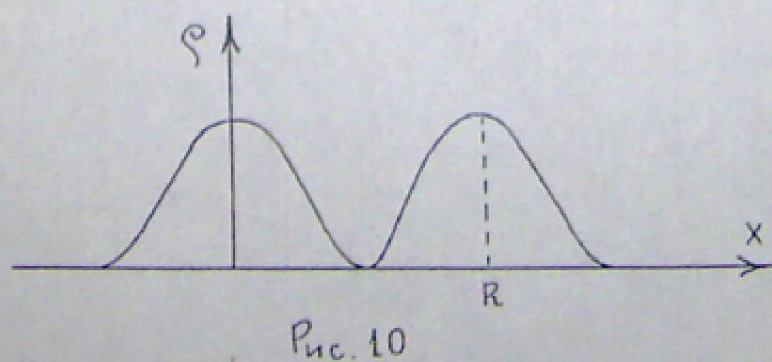


Рис. 10

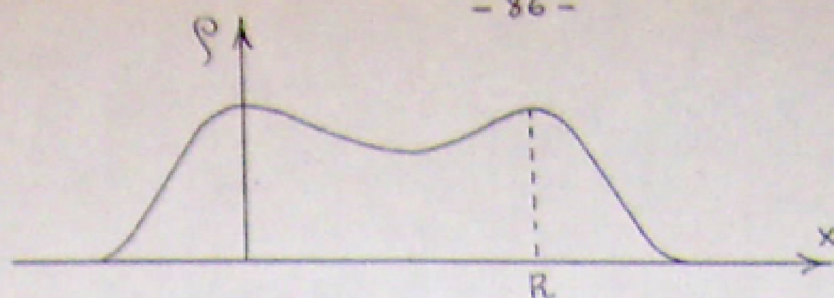


Рис. 11

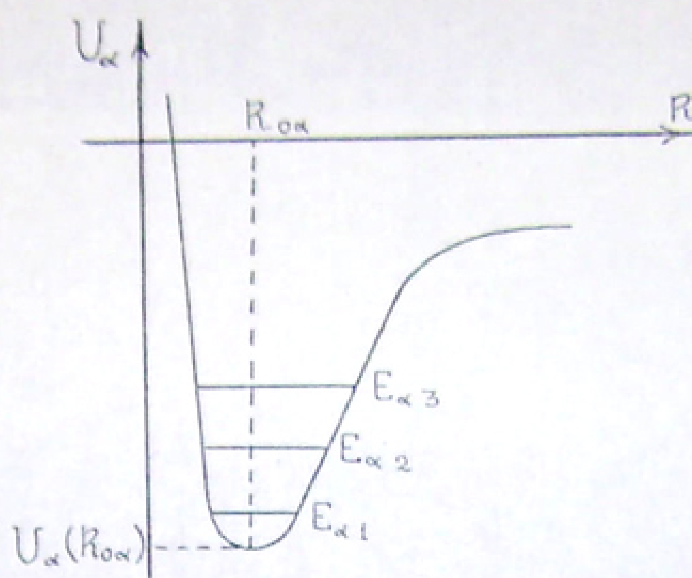


Рис. 12

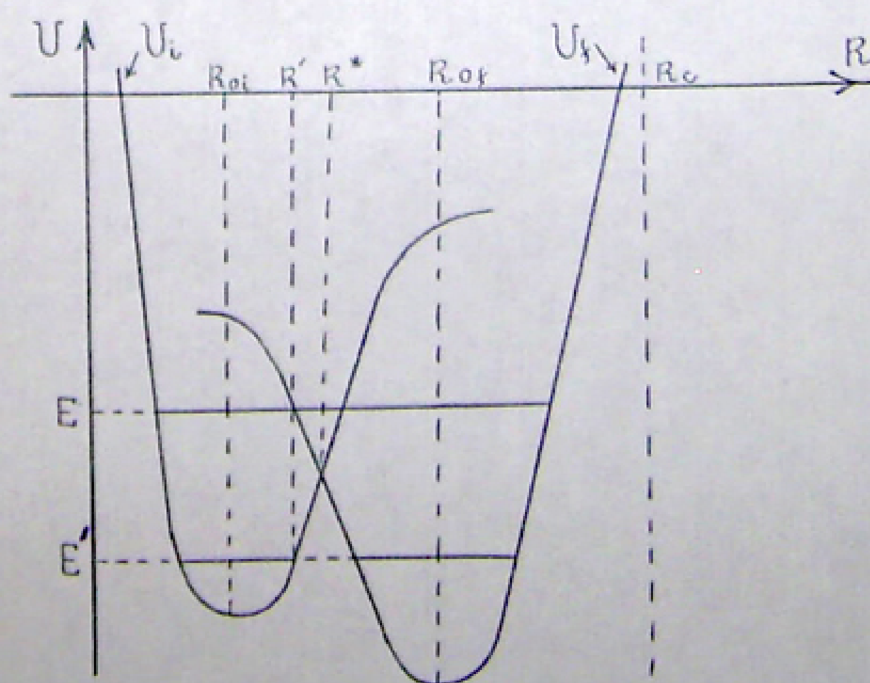


Рис. 13

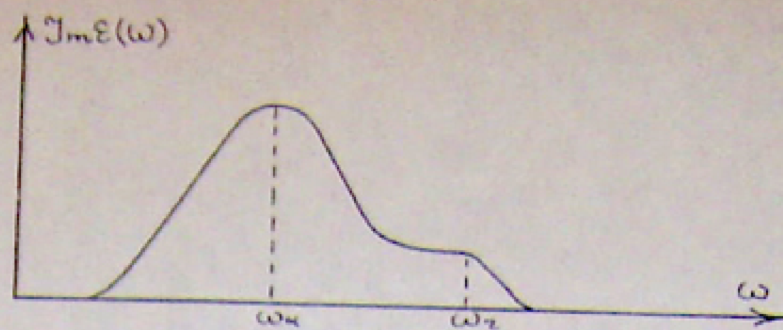


Рис. 15

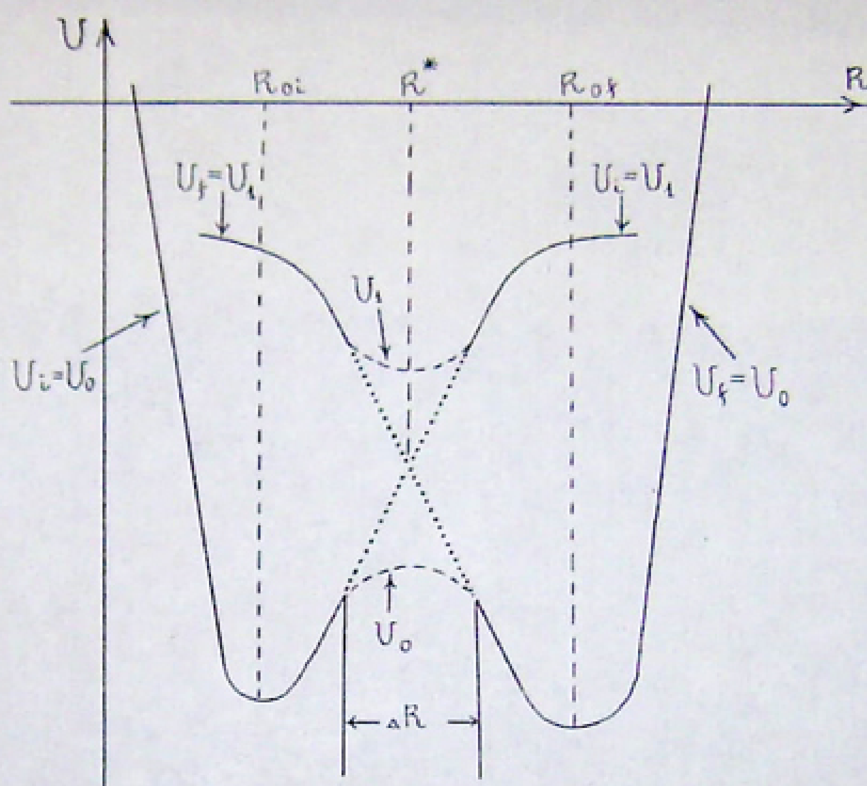


Рис. 14

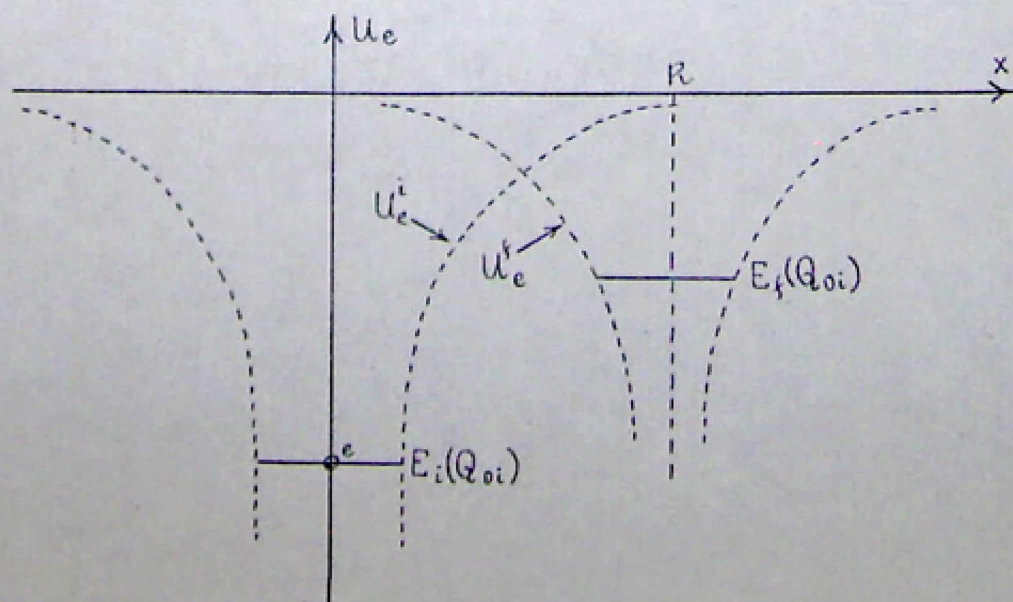


Рис. 16 а

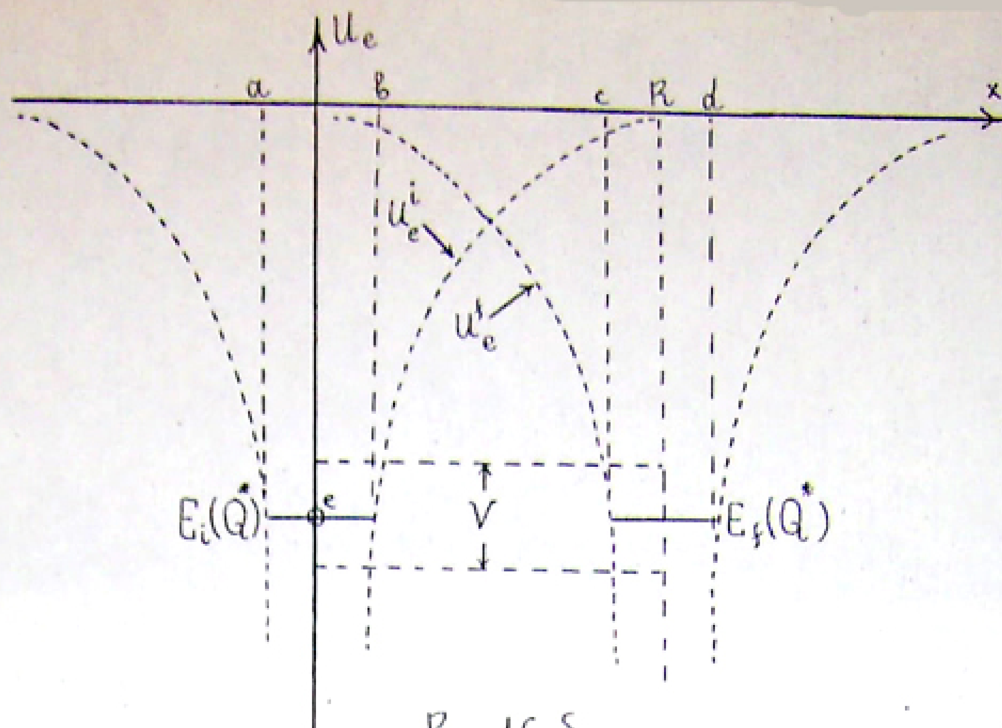


Рис. 16 б

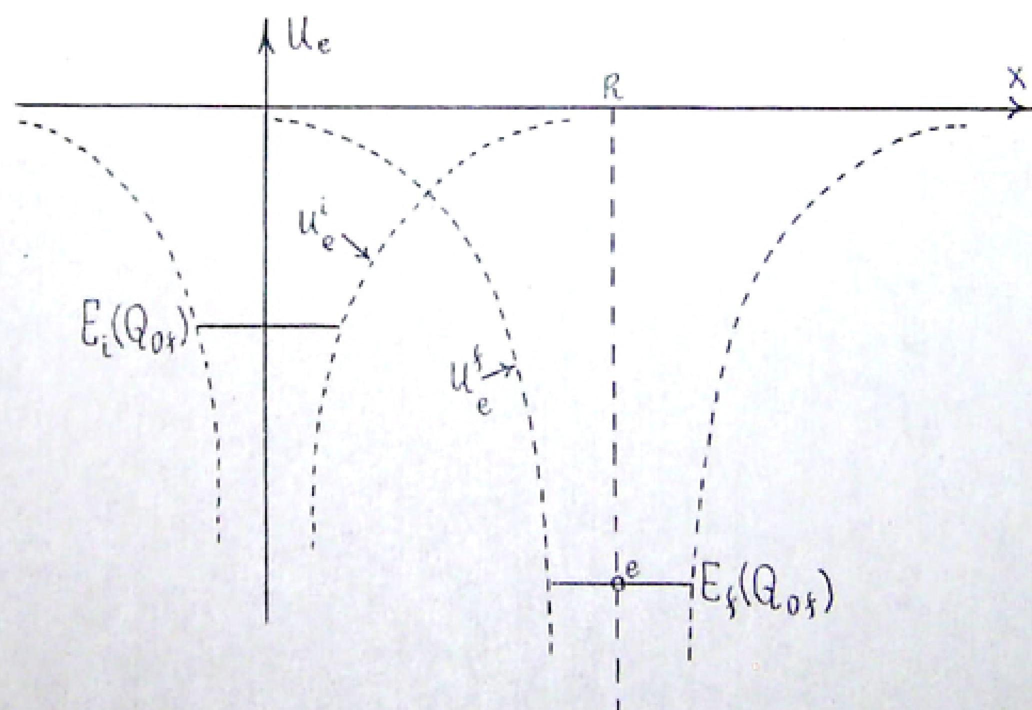
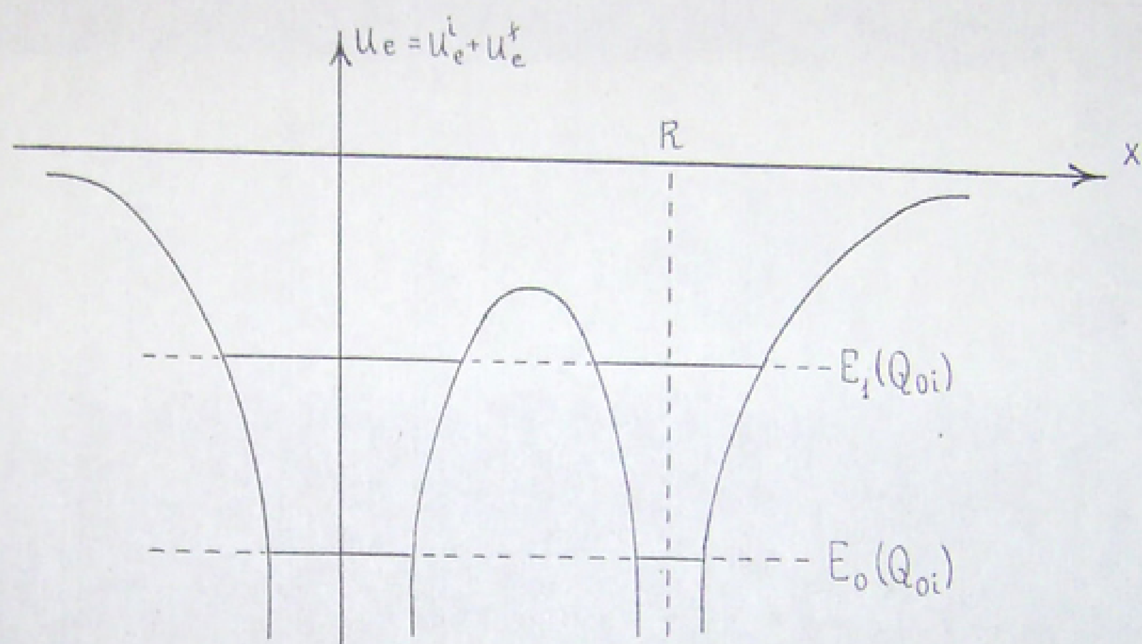


Рис. 16 в



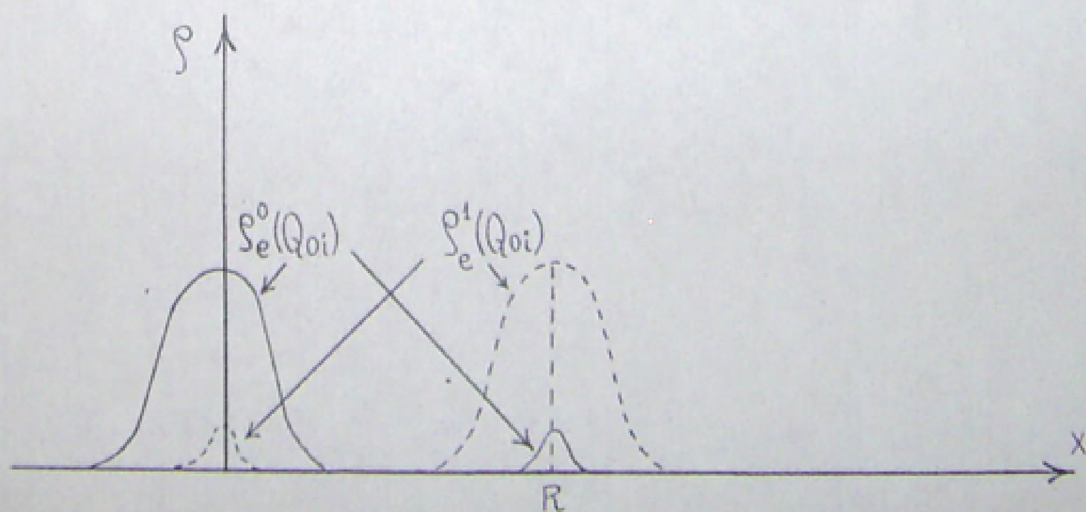
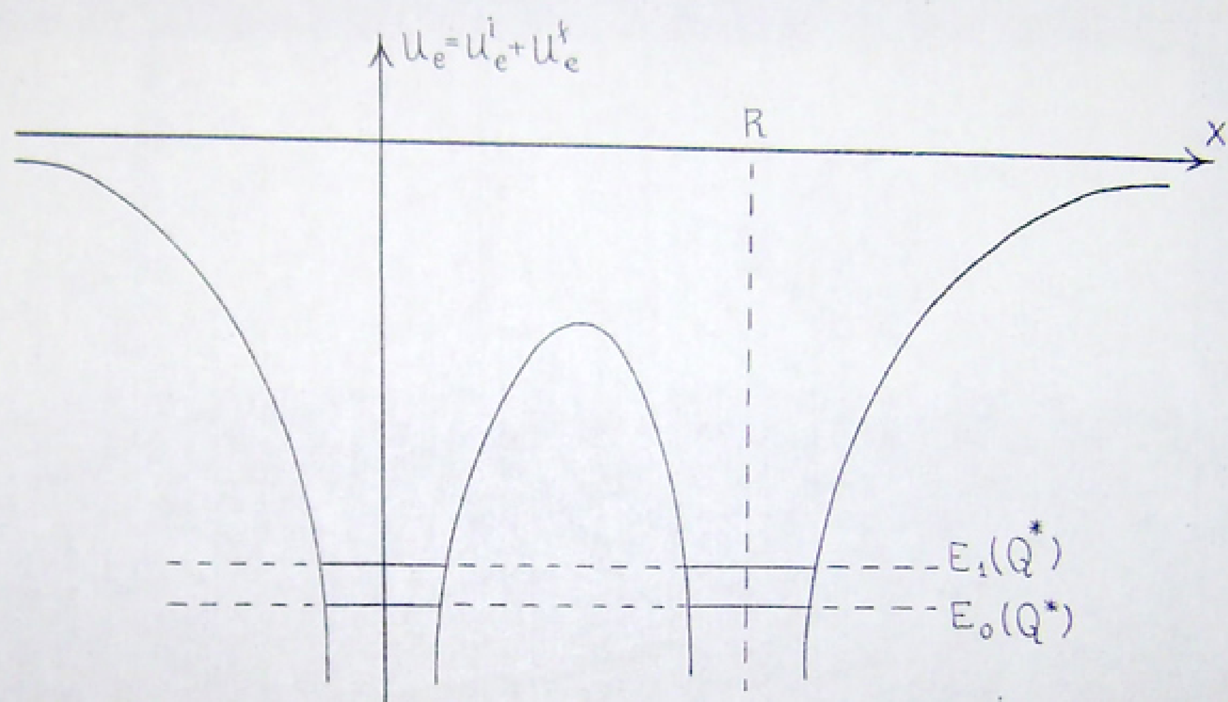


Рис. 17 а



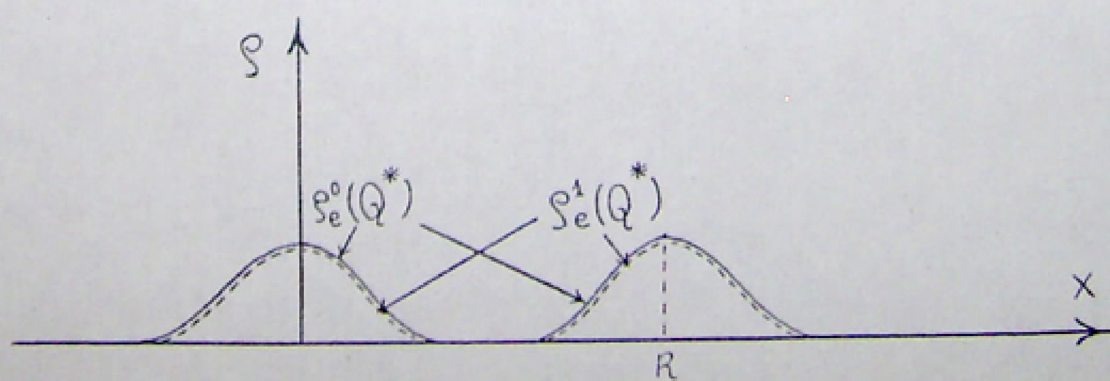
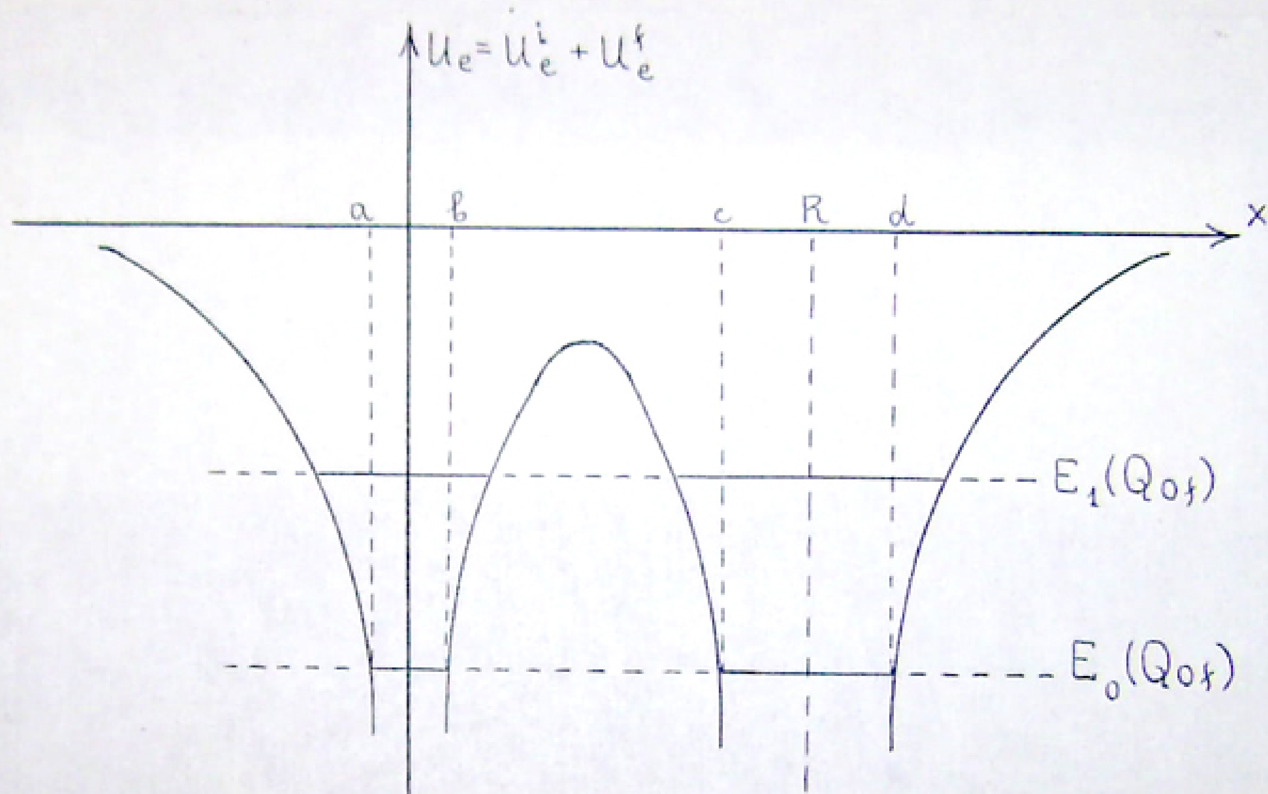


Рис. 17 б



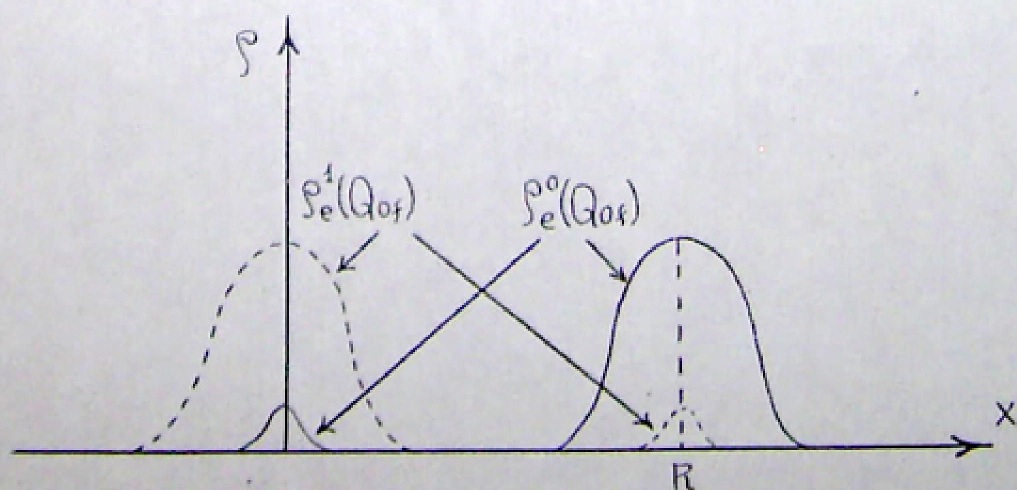


Рис. 17 в

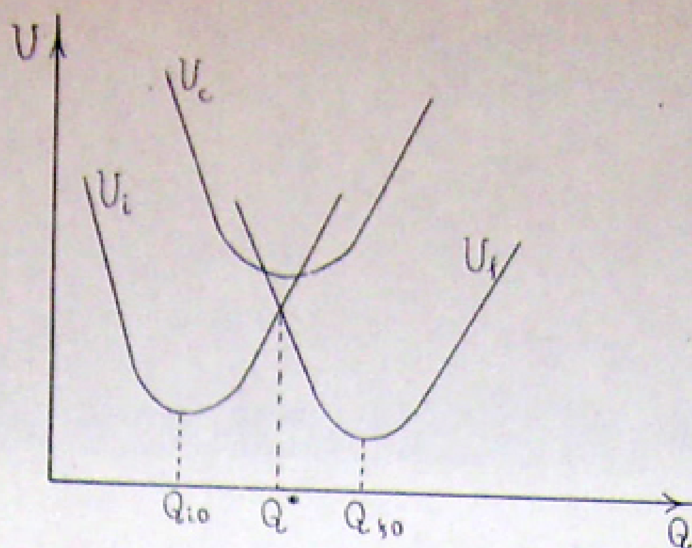


Рис. 18

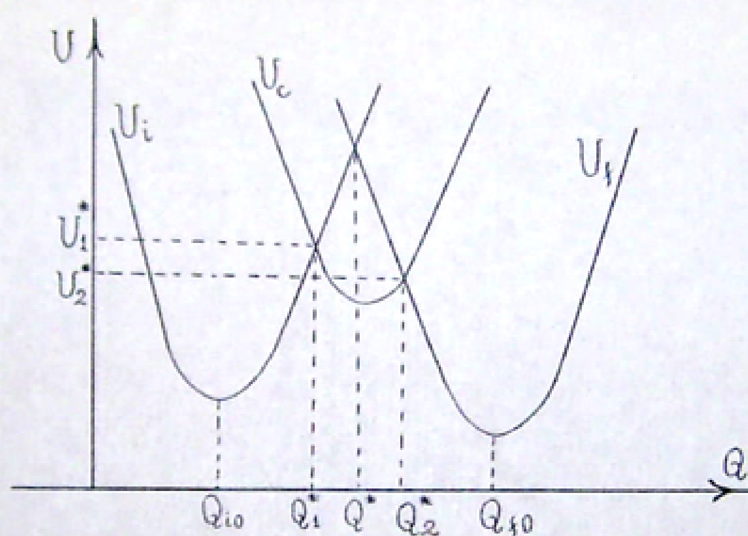


Рис. 19

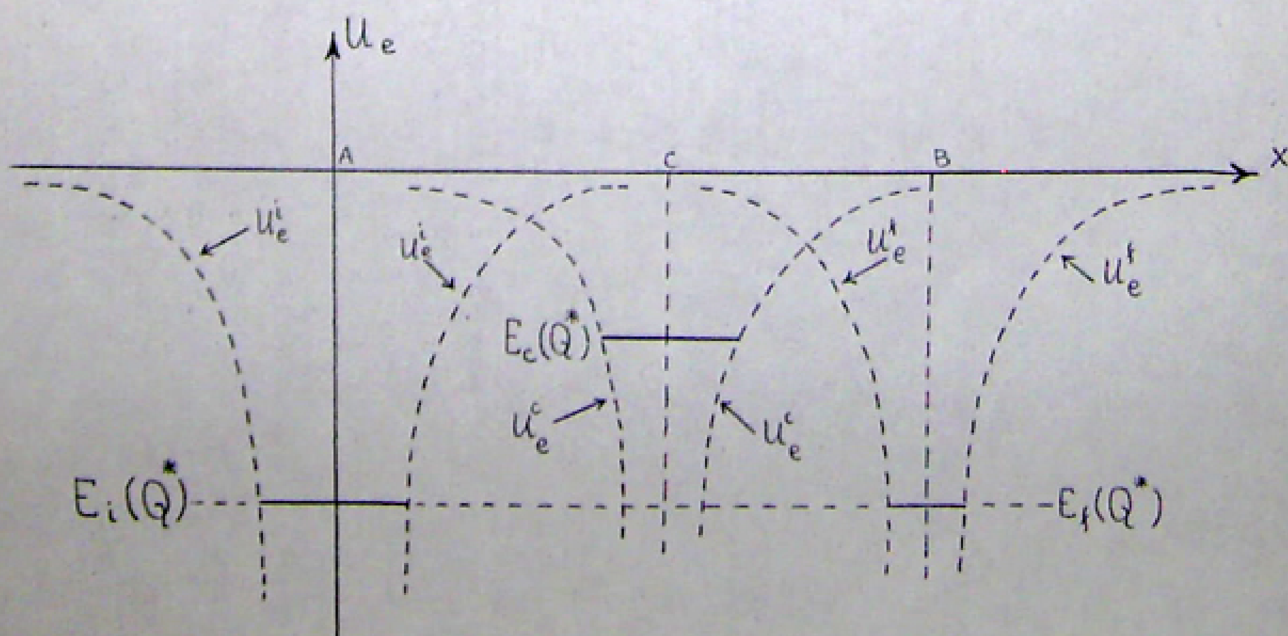


Рис. 20

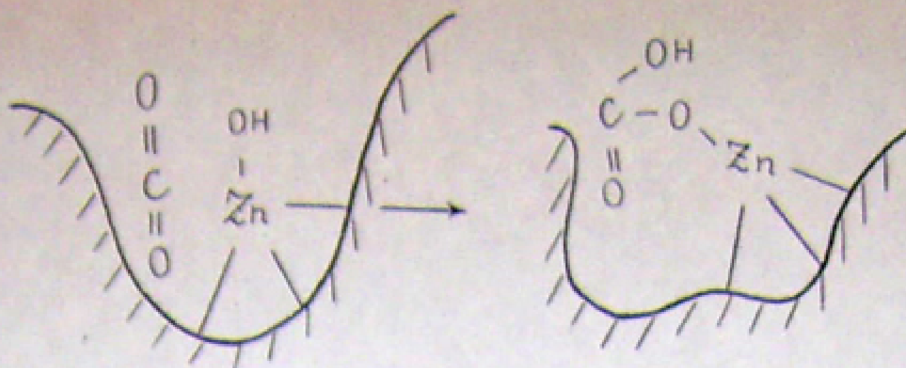


Рис. 21

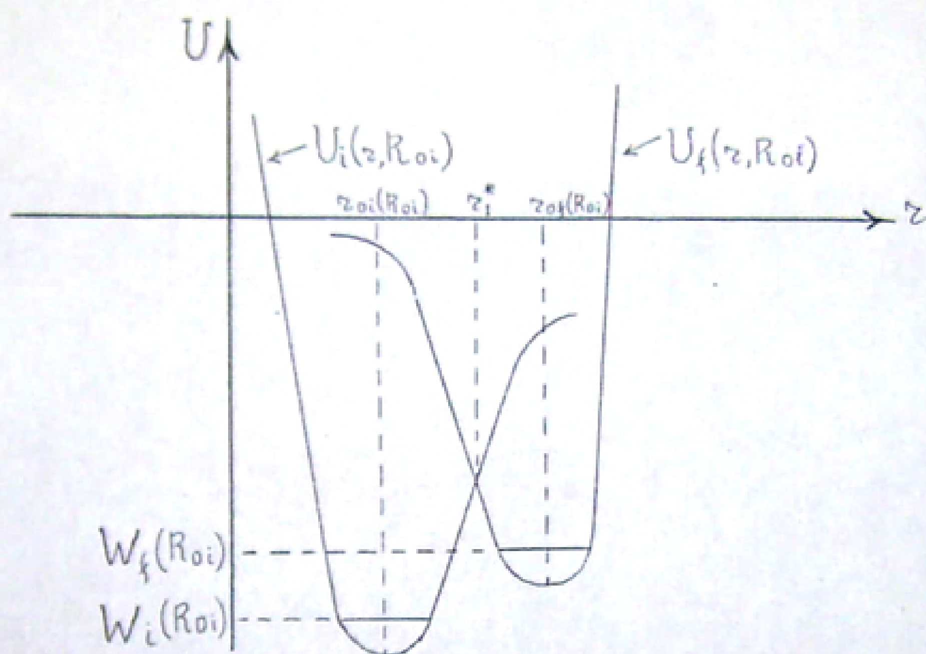


Рис. 22 а

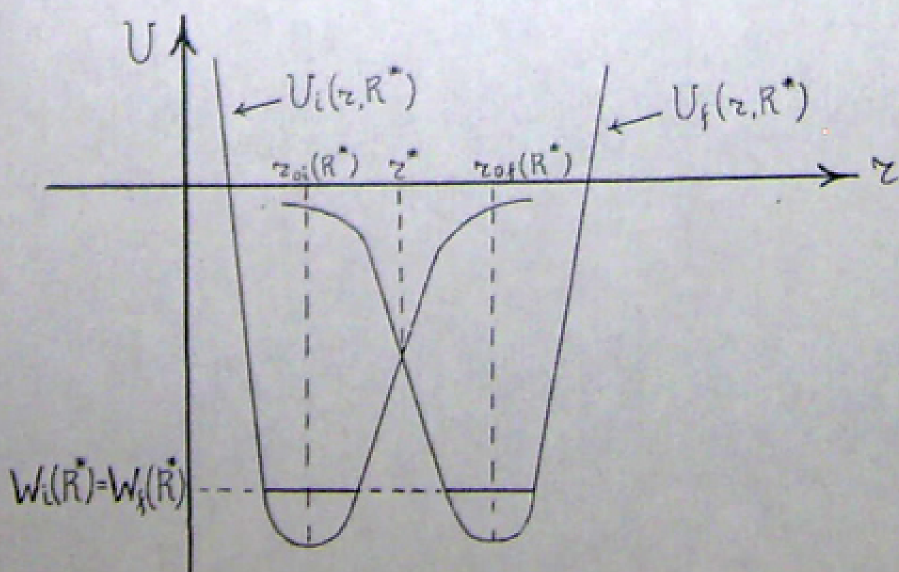


Рис. 22 б

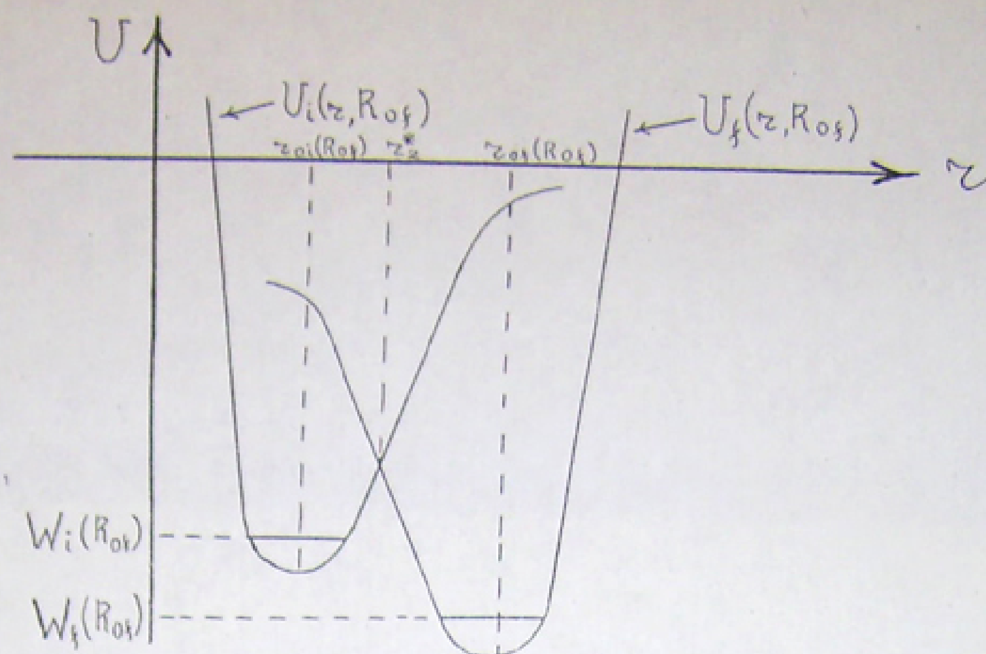


Рис. 22 в

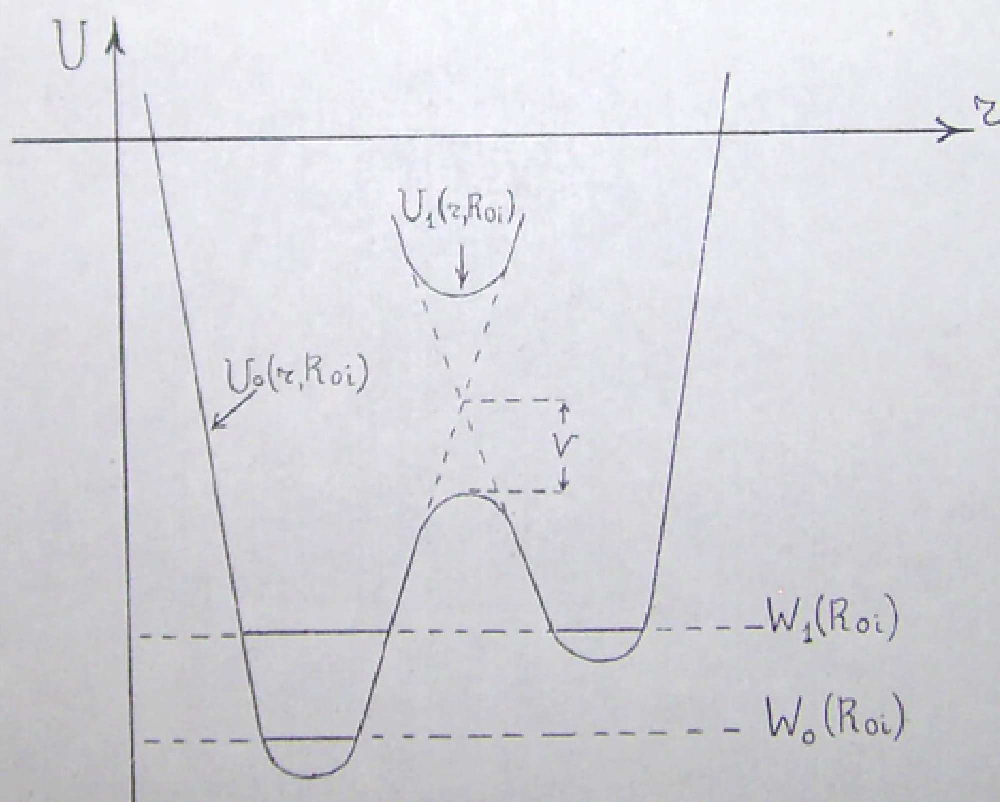


Рис. 23 а

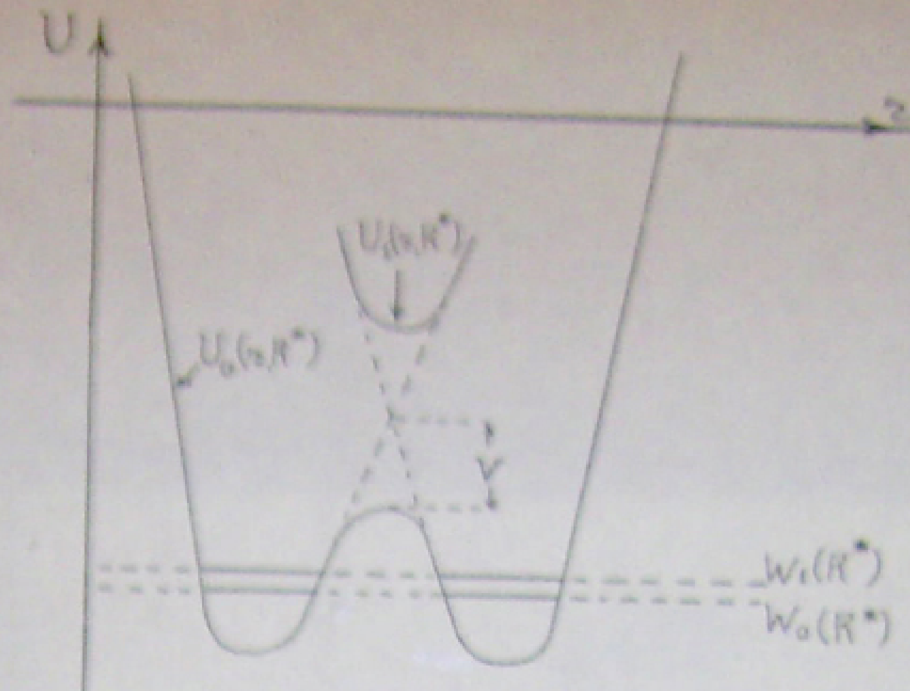


Рис. 23 б

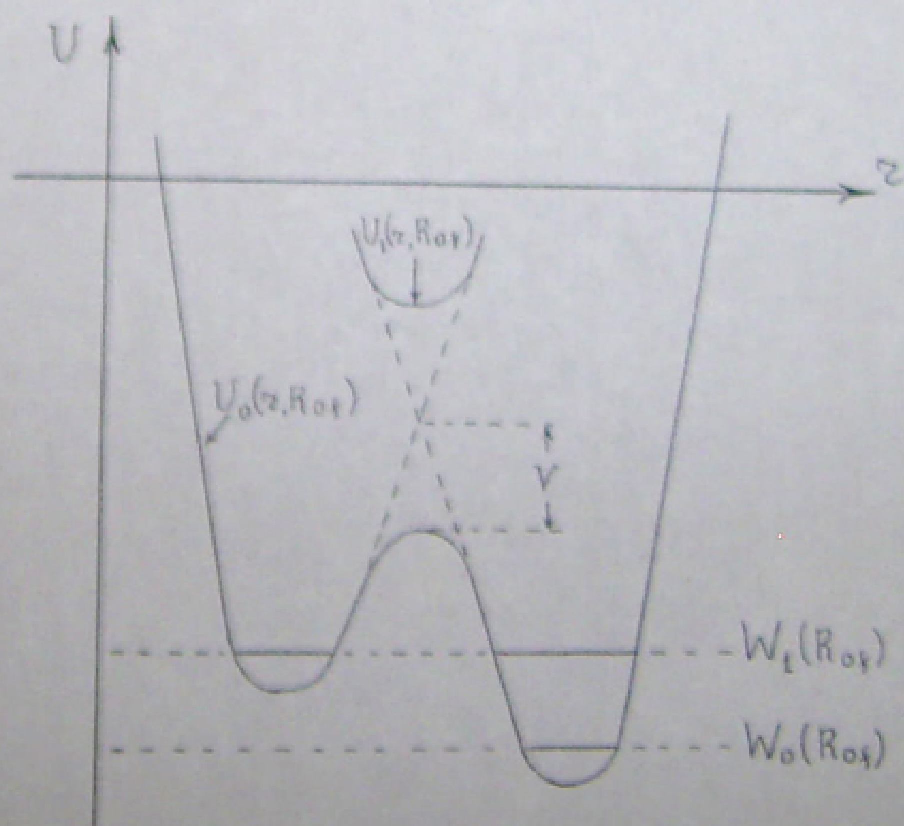


Рис. 23 в

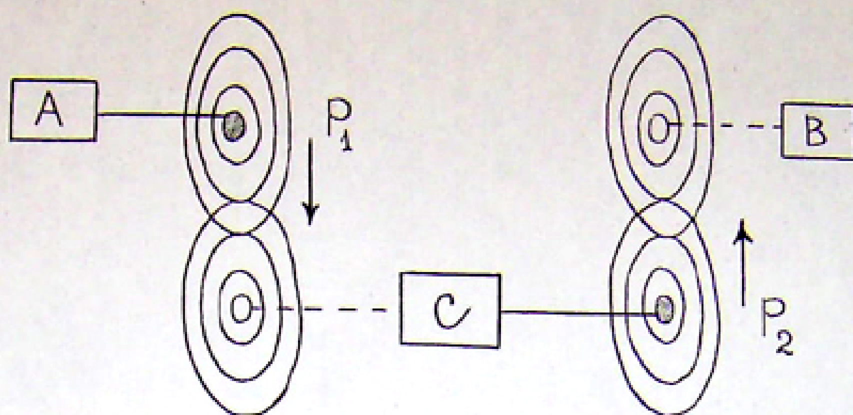
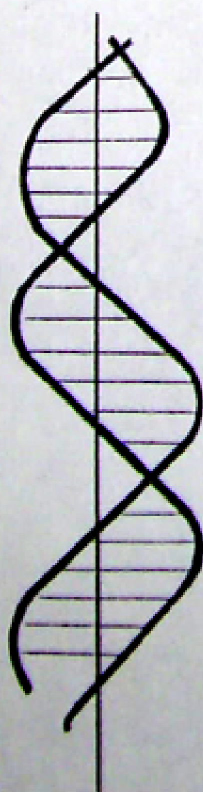
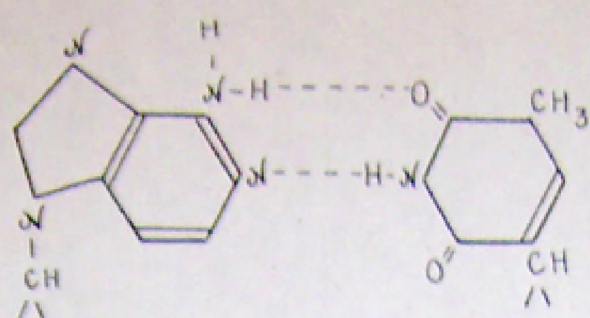


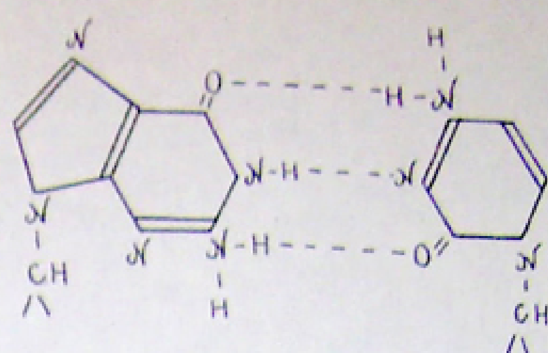
Рис. 24



Фосфат   Фосфат
| |
Сахар – Аденин :::: Тимин – Сахар
| |
Фосфат   Фосфат
| |
Сахар – Гуанин :::: Цитозин – Сахар
| |
Фосфат   Фосфат
| |
Сахар – Тимин :::: Аденин – Сахар
| |
Фосфат   Фосфат

Рис. 25

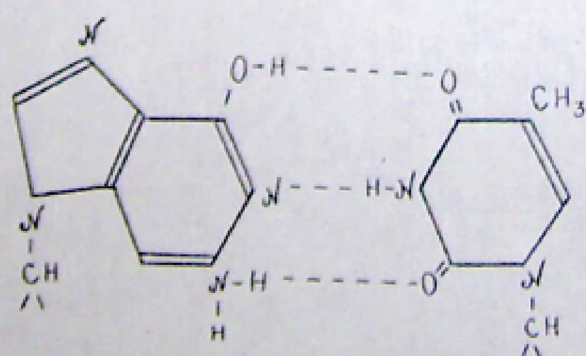


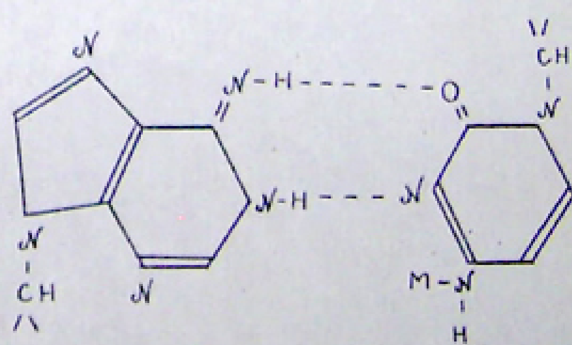


А - Т

Г - Ц

Рис. 26





Г* - Т

А* - Ц

Рис. 27

ЛИТЕРАТУРА

I. С. Глестон, К.Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Москва, I948

2. G. Gamov, Z. Phys., 51, 204, 1928

3. Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов, Итоги науки. Серия "Электрохимия", ВИНИТИ, Москва, I969

4. М. Гольдбергер, К. Ватсон, Теория столкновений, "Мир", Москва, I967

5. M. Perutz, Proc. Roy. Soc., B 167, 488, 1967

6. M. Perutz, Nature, 228, 726, 1970

7. З. Д. Урушадзе, Квантово-механический расчет процессов переноса заряда в модельных биологических системах. Автореферат диссертации на соиск. уч. степени канд. физ.-мат. наук. ВИНИТИ, Москва, I972

8. З. Д. Урушадзе, Труды Груз. СХИ, II0, 7I-74, I979

9. З. Д. Урушадзе, Известия АН Груз. ССР, серия биол., I3, 6, 424-430, I987

I0. B. Chance, FEBS Letters, 23, 3, 1972

II. R.R. Dogonadze, J. Ulstrup, Yu. I. Kharkats, J. Electroanal. Chem., 39, 47, 1972

I2. R.R. Dogonadze, J. Ulstrup, Yu. I. Charkats, J. Theor. Biol., 40, 259, 1973

I3. Р.Р. Догонадзе, А.М. Кузнецов, Итоги науки и техники. Серия "Кинетика и катализ", т. 5, ВИНИТИ, Москва, I978

I4. R.R. Dogonadze, E. D. German, J. Electrochim. Acta, 15, 353, 1970

I5. Э. Д. Герман, Р.Р. Догонадзе, дополнение к книге: Р. Белл, Протон в химии, "Мир", Москва, 350-376, I977

I6. З.Д. Урушадзе, Сообщения АН Груз. ССР, 62, 2, 437--440, I971

I7. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Москва, I964

I8. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, Москва, I970

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА I. ОБЩИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ 9

ГЛАВА 2. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ 25

ГЛАВА 3. РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОТЕКАНИИ БИОХИМИ-
МИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 43

ГЛАВА 4. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА 52

ГЛАВА 5. РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА 68

РИСУНКИ 82

ЛИТЕРАТУРА 98